FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

139. BAND

DRITTES HEFT

MIT 6 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1953

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 58.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440

Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Vertriebsvertretung im Ausland:

Lange, Maxwell & Springer Ltd., 242 Marylebone Road, London N. W. 1

Band 139 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 3

Originalabhandlungen.

Seite

Geilmann, W., und **W. Gebauhr,** Zur Fällung der Alkalimetalle als Tetraphenylborverbindungen 161

Wickert, K., und **E. Ipach,** Die Sauerstoffbestimmung in Wässern bei Ab- und Anwesenheit von aktiven Reduktionsmitteln 181

Lipps, G., und **P. Gaertner,** Über die colorimetrische Bestimmung von aktivem Chlor in entkeimtem Wasser 188

Lepper, W., Abänderung der Eisencitratmethode zur Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure im Thomasphosphat, Abänderung der Fällungsweise von wasserlöslicher Phosphorsäure im Superphosphat und in Mischdüngern mit Superphosphat 191

Horak, O., Eine neue Schnellmethode zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten und Kiesen. Mit 1 Textabbildung 196

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus der Anorganisch-analytischen Abteilung des Chemischen Institutes der Universität Mainz.

Zur Fällung der Alkalimetalle als Tetraphenylborverbindungen.

Von

W. Geilmann und W. Gebauhr.

(Eingegangen am 2. Juni 1953.)

Im Tetraphenylbornatrium dürfte ein ideales Fällungsmittel für die Bestimmung von Kalium, Rubidium und Caesium gefunden sein[1]. Eine eingehende Untersuchung des analytischen Verhaltens des Reagenses schien von besonderem Wert, vor allem in Hinblick auf die Bestimmung und Abtrennung geringer Alkalimengen. Für diese Überprüfung wurden neben den üblichen Arbeitsverfahren weitgehendst radioaktive Arbeitsmethoden herangezogen, die infolge ihrer Empfindlichkeit auch in den Fällen Erfolg versprachen, wo die rein analytische Arbeitstechnik versagte oder nur sehr umständlich zum Ziel führte.

Benutzt wurden die durch Bestrahlung der Carbonate im „Pile Harwell" erhaltenen Isotope ^{42}K, ^{86}Rb und ^{134}Cs.

Um störende Fremdaktivitäten auszuschließen, wurden die Carbonate in Wasser gelöst und nach Zusatz von etwa 2 mg Na_2HPO_4 durch Perchlorsäure gefällt. Aus den dann nochmals umkristallisierten Perchloraten konnten die genügend stark aktiven Gebrauchslösungen erhalten werden, die sich auf Grund ihrer Abfallkurven als frei von Fremdaktivität erwiesen. Die Untersuchung selbst und die Auswertung der Ergebnisse erfolgte unter Beachtung der in der Radiochemie üblichen Arbeitsvorschriften und Vorsichtsmaßnahmen.

Die Löslichkeit der Tetraphenylborverbindungen von Kalium, Rubidium und Caesium im Wasser von Zimmertemperatur (20—21° C).

Die Bestimmung erfolgte in der Weise, daß aus der Perchloratlösung der aktiven Metalle die Tetraphenylverbindung gefällt, abfiltriert und sorgfältig mit Wasser gewaschen wurde, ungeachtet der hierbei auftretenden Verluste. Dieser Niederschlag wurde dann in Wasser von 20° C übertragen und auf der Schüttelmaschine bis zur Einstellung eines konstanten Wertes in der Lösung geschüttelt. Die von Zeit zu Zeit entnommenen Proben wurden durch Porzellanfiltertiegel vom suspendierten Niederschlag abfiltriert. Die Aktivitätsmessung der völlig klaren Lösung im Flüssigkeitszählrohr ergab unter Berücksichtigung des natürlichen zeitlichen Abfalles der Aktivität die Menge des in der Lösung vorhandenen

Alkalimetalles. Da mit relativ stark aktiven Isotopen gearbeitet wurde (1 μg Alkali ergab 300 Impulse/min), dürften die Messungen wesentlich genauer sein, als es nach üblichen analytischen Verfahren möglich ist.

Das Ergebnis dieser Messungsreihen ist in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. *Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit der Alkali-Tetraphenylborverbindungen in Wasser.*

In 10 ml Wasser sind gelöst:					
Kalium		Rubidium		Caesium	
Zeit, Std	μg K	Zeit, Std	μg Rb	Zeit, Std	μg Cs
0,5	55,7	0,5	31,5	0,5	28,0
1,0	56,0	1,0	33,6	1,0	34,0
2,0	57,0	3,0	34,2	3,0	44,0
5,0	57,4	8,0	35,5	6,0	43,5
8,0	57,8	20,0	37,9	12,0	43,5
16,0	57,5	33,0	37,8	20,0	43,2

Aus diesen Zahlen ergibt sich für eine Temperatur von ungefähr 20° C ($\pm$ 0,5°) eine Löslichkeit für Tetraphenylborkalium von 0,578 mg in 100 ml, für die Rubidiumverbindung von 0,380 mg in 100 ml und für das Caesium von 0,430 mg Cs in 100 ml, entsprechend 5,30 mg, 1,80 mg, 1,3 mg der Tetraphenylborverbindung.

Ausgedrückt als Löslichkeit in Mol im Liter errechnen sich für K: $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l, für Rb $4{,}5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l, für Cs $2{,}9 \cdot 10^{-5}$ Mol/l.

Weiter zeigt sich, daß die Sättigung der Lösung verhältnismäßig schnell erfolgt und daß die gelöste Menge wesentlich höher liegt, als nach den bisherigen Literaturangaben zu erwarten war.

Die Berechnung des für die praktische Analyse bedeutungslosen Löslichkeitsproduktes ergibt aus unseren Zahlen wesentlich höhere Werte als Rüdorff und Zannier[2] aus Leitfähigkeitsmessungen bei 17°C errechnen, wie es die folgende Gegenüberstellung zeigt.

Tabelle 2. *Löslichkeitsprodukte der Tetraphenylbor-Alkaliverbindungen.*

	Kalium	Rubidium	Cäsium
Aus radioaktiver Messung berechnet:	$2{,}25 \cdot 10^{-8}$	$2{,}0 \cdot 10^{-9}$	$8{,}4 \cdot 10^{-10}$
Aus Leitfähigkeitsmessung berechnet:	$5 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-10}$

Dieser Unterschied in der Löslichkeit dürfte kaum durch den Temperaturunterschied von 3°C bei der Messung, sondern durch andere Ursachen bedingt sein. Uns scheinen die radioaktiv ermittelten Werte richtiger zu sein, die sich zudem auch mit den bei gravimetrischen Bestimmungen beobachteten Verlusten decken.

Für die praktische Analyse von Bedeutung ist weniger die Löslichkeit der reinen Verbindungen in Wasser als die durch den Reagensüberschuß

bedingte Erniedrigung der Löslichkeit in der Fällungsflüssigkeit. Wir ermittelten sie ebenfalls auf radiochemischem Wege unter Verwendung von ^{86}Rb, das sich infolge der größeren Halbwertszeit besser als das Kaliumisotop eignet und arbeiteten in folgender Weise:

Aus dem gefällten und gewaschenen Tetraphenylboratniederschlag wurde durch 15stündiges Schütteln mit Wasser eine bei 17° C gesättigte Lösung hergestellt, die dann filtriert wurde. Zu bekannten Mengen der Lösung kamen dann abgemessene Mengen der Fällungslösung, so daß diese in bekanntem Überschuß zugegen war. Zur Einstellung des Gleichgewichtes wurde nochmals 1 Std geschüttelt und der Aktivitätsabfall in 10 ml der völlig klar filtrierten Lösung gemessen. Aus der verbliebenen Aktivität ergab sich die in der Lösung vorhandene Menge an Rb, die in Abhängigkeit von der Konzentration des Reagensüberschusses in Tab. 3 zusammengefaßt ist.

Tabelle 3. *Erniedrigung der Löslichkeit von* $[(C_6H_5)_4B]^{86}Rb$ *in Wasser durch Reagensüberschuß.*

Konz. an überschüssigem Reagens		In 100 ml H_2O von 17°C gelöst	
in Mol.	in %	Rb	Rb $(C_6H_5)_4B'$
0,00	0,00	0,344 mg	1,63 mg
0,001	0,034	0,037 mg	0,175 mg
0,003	0,10	0,010 mg	0,047 mg
0,007	0,24	0,0075 mg	0,035 mg
0,01	0,34	0,0065 mg	0,031 mg

Wie zu erwarten war, wird die Löslichkeit des Fällungsniederschlages in der Fällungsflüssigkeit durch Reagensüberschuß wesentlich erniedrigt, und eine Reagenskonzentration von 0,2% in der Lösung genügt zur weitgehenden Ausfällung.

Zu den gleichen Ergebnissen führen auch die gravimetrischen Kaliumbestimmungen mit steigendem Reagensüberschuß, die nach der später mitgeteilten Fällungsmethode mit 2,005 mg K^+, bzw. 2,072 mg K^+ in 100 ml Fällungsflüssigkeit durchgeführt wurden.

Tabelle 4*. *Einfluß der Reagenskonzentration in der Fällungslösung auf die Vollständigkeit der Abscheidung.*

Reagens-überschuß		Gefällt mit 3,4%igem Reagens, gereinigt nach KOHLER, gefunden			Gefällt mit 3,4%igem Reagens, gereinigt durch Filtration, gefunden			
in Mol	in %	K Ph_4B	mg K	im Filtrat	K Ph_4B	mg K	im Filtrat	Fehler
0,000	0,000	10,10 mg	1,102 mg	0,903	12,15	1,326	0,746	— 0,746 mg
0,001	0,034	17,50 mg	1,904 mg	0,101	18,20	1,986	0,086	— 0,086 mg
0,003	0,100	18,30 mg	1,997 mg	0,008	19,05	2,078	—	+ 0,006 mg
0,007	0,240	18,30 mg	1,997 mg	0,008	19,10	2,080	—	+ 0,008 mg
0,010	0,340	18,50 mg	2,018 mg	—	19,20	2,095	—	+ 0,023 mg

* Die Zahlenangaben sind bei den gravimetrischen Bestimmungen hier und in allen folgenden Beispielen auf 0,001 mg angegeben, obwohl sie mit den durch die Wägegenauigkeit einer Semimikrowaage bedingten Fehlern behaftet sind. Die Fehler dürften maximal ± 0,005 mg betragen.

Eine Reagenskonzentration von 0,1—0,2% in der Fällungsflüssigkeit erweist sich als ausreichend, um die vollständige Abscheidung auch kleiner Kaliummengen aus 100 ml Lösung zu erreichen, einerlei, welches Reagens zur Anwendung kommt. Die bei höherer Reagenskonzentration beobachteten Plusfehler werden später erörtert.

Um die wirklich im Filtrat verbliebenen Alkalimengen zu erfassen, wurde eine Fällung von 2,035 mg aktivem Rubidium aus 50 und 100 ml Lösung vorgenommen und der Reagensüberschuß auf 0,24% eingestellt. Gefunden wurde aus der Auswaage an Niederschlag bei der Fällung aus 100 ml 9,95 mg und aus 50 ml 9,90 mg, entsprechend 2,102 mg bzw. 2,092 mg Rubidium.

Die Aktivitätsmessung ergab in 100 ml Filtrat 3,8 μg Rb und für 50 ml 1,6 μg Rb.

Diese Werte liegen niedriger als die in Tab. 3 aufgeführten Werte, was vielleicht dadurch zu erklären ist, daß die bei der Fällung auftretende größere Niederschlagsmenge etwa kolloid gelöste Niederschlagteilchen mitreißt, bzw. zur Ausflockung bringt, was bei den in Tab. 3 wiedergegebenen Versuchszahlen nicht so ausgeprägt in Erscheinung tritt.

Für die Vollständigkeit der Fällung ist allein die nach der Fällung in der Lösung vorhandene Reagenskonzentration und nicht der auf die zu fällende Alkalimenge bezogene Überschuß maßgebend. Dies läßt sich leicht dadurch zeigen, daß die gleiche Alkalimenge in verschiedenem Volumen mit dem gleichen, auf die Alkalimenge bezogenen Reagensüberschuß gefällt wird. Die bei einer Kaliumfällung in wechselndem Volumen bei Verwendung des 1,5—2fachen Reagensüberschusses (bezogen auf Kalium) angefallenen Zahlenwerte sind zusammengefaßt in Tab. 5.

Tabelle 5. *Einfluß eines 2½fachen Reagensüberschusses bei der Kaliumfällung in verschiedenen Volumen.*

Volumen	Reagensüberschuß		Kalium		Fehler	
	bezogen auf Kalium	Konz. in Lösung	angew.	gefunden	in mg	in %
10 ml	2fach	0,3%	1,795	1,795	+ 0,000	0,0%
50 ml	2fach	0,06%	1,795	1,691	— 0,104	— 5,8%
100 ml	2fach	0,03%	1,795	1,462	— 0,333	— 18,6%
10 ml	1,5fach	0,2%	1,880	1,882	+ 0,002	+ 0,1%
100 ml	1,5fach	0,02%	1,880	1,468	— 0,412	— 21,9%

Umgekehrt läßt sich sofort zeigen, daß die Fällung kleiner Kaliummengen auch aus größeren Flüssigkeitsvolumen mit ausreichender Genauigkeit durchführbar ist, wie aus den bei einem Fällungsversuch mit Kalium erhaltenen und in Tab. 6 zusammengestellten Werten ersichtlich ist.

Bei Aufrechterhaltung einer genügenden Reagenskonzentration in der Fällungsflüssigkeit sind auch kleine Kaliummengen aus größerem Volumen mit genügender Genauigkeit fällbar, wenngleich infolge der Eigenlöslichkeit mit zunehmenden, aber vielfach tragbaren Minderwerten zu rechnen ist.

Tabelle 6. *Kaliumfällung bei gleicher Reagenskonzentration in verschiedenem Volumen.*

Volumen	Molare Reagenskonz.	Kalium		Fehler	
		Soll	gefunden	in mg	in %
10 ml	0,007	1,88 mg	1,88 mg	± 0,00	± 0,00
50 ml	0,007	1,88 mg	1,86 mg	— 0,02	— 1,0%
100 ml	0,007	1,88 mg	1,83 mg	— 0,05	— 2,6%
10 ml	0,010	1,795 mg	1,795 mg	± 0,00	± 0,00
50 ml	0,010	0,195 mg	0,175* mg	— 0,02	— 11,4%

* Dieser Wert wurde durch radiochemische Untersuchung überprüft, wobei 0,172 mg gefunden sind.

Die Löslichkeits- und Fällungsversuche zeigen, daß die Löslichkeit der Tetraphenylborverbindungen in reinem Wasser recht merklich ist und daß sie auf analytisch tragbare Größen durch einen Reagensüberschuß zurückgedrückt werden kann. Der erforderliche Reagensüberschuß steht nicht in Beziehung zur tatsächlich zu fällenden Alkalimenge. Er ist allein abhängig vom Volumen der zu fällenden Lösung, da zur völligen Fällung eine Reagenskonzentration von mindestens 0,07—0,1% entsprechend etwa 0,01 molar gewährleistet sein muß.

Einfluß der Waschflüssigkeit auf die Bestimmung.

Eine Verwendung von reinem Wasser als Spül- und Waschflüssigkeit kommt auf Grund der Löslichkeitsversuche natürlich nicht in Betracht, da selbst beim schnellen Durchsaugen merkliche Mengen des feinkörnigen Niederschlages gelöst werden müssen, eine Erkenntnis, die in den bisher veröffentlichten Bestimmungsverfahren bereits ausgewertet ist.

So empfehlen H. Flaschka[3] und M. Kohler[4] als Waschflüssigkeit Lösungen des Tetraphenylborkaliums in Wasser, die unterschiedlich bereitet werden. Nach Flaschka fügt man eine acetonische Lösung des Kaliumsalzes zu Wasser bis zum Auftreten einer beständigen Trübung, die anschließend abfiltriert wird. Kohler erhält seine Waschflüssigkeit durch Eintragen des an der Luft getrockneten Salzes in Wasser und gelegentliches Umschütteln im Laufe von etwa ½ Std. Die trübe Lösung wird durch Schütteln mit $Al(OH)_3$ geklärt und filtriert, worauf sie verwandt wird.

Im Gegensatz hierzu empfehlen P. Raff und W. Brotz[5] und H. W. Spier[7] sowie W. Rüdorff und P. Zannier[6] mit Essigsäure angesäuertes Wasser.

Nach unseren Erfahrungen ist eine etwa 1%ige Essigsäure, die auf 100 ml mit 3 ml Fällungsreagens versetzt ist, am besten geeignet.

Zur Überprüfung der vorgeschlagenen Waschflüssigkeiten wurden genau bekannte Alkalimengen, etwa 2 mg in 10 ml, gefällt und die im Filtertiegel gesammelten Niederschläge mit 6 ml der verschiedenen Waschflüssigkeiten gewaschen. Der Vergleich der nach dem Trocknen ermittelten Gewichte ergab dann den Einfluß der Waschflüssigkeit, der aus den Zahlen der Tab. 7 ohne weiteres sichtbar wird.

Tabelle 7. *Einfluß der Waschflüssigkeit auf die Auswaage an Tetraphenylboralkali.*

Verwandtes Alkali	Waschflüssigkeit	Alkali in mg		Abweichung	
		gef.	Soll	in mg	in %
Kalium	1—2%ige Essigsäure	2,06	2,07	— 0,01	— 0,5
	1—2%ige „	1,993	2,005	— 0,012	— 0,6
	1%ige Essigsäure + Reagens	2,073	2,072	+ 0,001	+ 0,05
	1%ige Essigsäure + Reagens	1,992	2,000	— 0,008	— 0,40
	Lösung nach Flaschka	2,112	2,072	+ 0,040	+ 1,90
	„ „ „	2,013	2,000	+ 0,013	+ 0,65
	Lösung nach Kohler	1,997	2,000	— 0,003	— 0,15
Rubidium	1—2%ige Essigsäure	2,029	2,036	— 0,007	— 0,34
	Essigsäure + Reagens	2,039	2,036	+ 0,003	+ 0,15
	Lösung nach Flaschka	2,081	2,036	+ 0,045	+ 2,2
Caesium	1—2%ige Essigsäure	2,072	2,100	— 0,028	— 1,3
	1—2%ige „	2,087	2,100	— 0,013	— 0,6
	1%ige Essigsäure + Reagens	2,102	2,100	+ 0,002	+ 0,01
	1%ige Essigsäure + Reagens	2,102	2,100	+ 0,002	+ 0,01
	Lösung nach Flaschka	2,146	2,100	+ 0,046	+ 2,2
	„ „ „	2,161	2,100	+ 0,061	+ 2,9

Den Erwartungen entsprechend ergeben bereits 6 ml wäßrige Essigsäure als Waschflüssigkeit Minuswerte, die außerhalb der wirklichen Fehlergrenze der Methode liegen. Die Waschlösung nach Flaschka liefert in allen Fällen merkliche Plusfehler, im Gegensatz zu der nach Kohler hergestellten Waschlösung. Verdünnte Essigsäure mit Reagenszusatz führt zu recht guten Werten.

Da den Zahlen der Tab. 7 die Fehler der eigentlichen Bestimmung noch anhaften, die zu einer Fehlerkompensation führen konnten, wurde eine weitere Versuchsreihe durchgeführt, bei der durch radiometrische Analyse direkt die aus dem Niederschlag gelöste Alkalimenge ermittelt wurde. Die erforderlichen aktiven Niederschläge wurden durch Fällung von 2 mg der aktiven Alkalien erhalten. Sie wurden im Filtertiegel gesammelt

und zunächst mit Wasser ausgewaschen. Darauf wurde die Waschflüssigkeit hindurchgesaugt und in 10 ml dieses Filtrates die Aktivität gemessen, die die Berechnung der gelösten Alkalimenge gestattete.

Die Waschlösungen nach FLASCHKA und KOHLER wurden unter Verwendung aktiver Niederschläge erhalten, die die gleiche spezifische Aktivität wie die im Filtertiegel gesammelten zeigten.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen sind in Tab. 8 zusammengefaßt.

Tabelle 8. *Die lösende Wirkung vorgeschlagener Waschflüssigkeiten auf den Tetraphenylboralkaliniederschlag.*

Alkali	Art der Waschlösung	Gehalt von 6 ml der Waschflüssigkeit an Alkali vor Anwendung	Gehalt von 6 ml der Waschflüssigkeit an Alkali nach Anwendung	Alkaliänderung im Niederschlag
Kalium	2%ige Essigsäure	0,0 μg	31,2 μg	—31,2 μg
	1%ige Essigs. + Reagens	0,0 μg	0,4 μg	— 0,4 μg
	1%ige „ „	0,0 μg	0,3 μg	— 0,3 μg
	1%ige „ „	0,0 μg	0,4 μg	— 0,4 μg
	Lösung nach FLASCHKA	52,2 μg	43,2 μg	+ 9,0 μg
	„ „ „	52,2 μg	43,2 μg	+ 9,0 μg
	Lösung nach KOHLER	31,2 μg	31,2 μg	± 0,0 μg
	„ „ „	31,2 μg	31,2 μg	± 0,0 μg
Rubidium	Essigsäure + Reagens	0,0 μg	0,15 μg	— 0,15 μg
	„ „	0,0 μg	0,25 μg	— 0,25 μg

Die radiochemisch gefundenen Werte bestätigen völlig die durch gravimetrische Bestimmungen ermittelten Zahlen und erweisen, daß diese nicht durch Fehlerkompensation vorgetäuscht sein können. Auffällig ist der starke Unterschied zwischen der Wirkung der Waschflüssigkeiten nach KOHLER und FLASCHKA. Während die erste den Niederschlag unbeeinflußt läßt, führt die zweite zu einer merklichen Gewichtserhöhung. Wie ein Vergleich der gelösten Mengen mit den Zahlen unserer Tab. 1 zeigt, ist die KOHLERsche Lösung noch nicht gesättigt, während die nach FLASCHKA einen wesentlich zu hohen Gehalt aufweist. Ob dieser durch die Anwesenheit des Acetons oder durch reine Übersättigungserscheinungen hervorgerufen ist, steht dahin. Sicher ist jedoch, daß ein Teil des zuviel Gelösten beim Durchgang durch den Niederschlag zur Ausfällung gelangt und zu Überwerten führt.

Diese für das Kalium beobachtete Tatsache gilt auch für das Rubidium, wie durch radiometrische Messung an entsprechend bereiteten Lösungen von $^{86}Rb\,Ph_4B$ erwiesen werden konnte. Während bei völliger Sättigung (vgl. Tab. 1) 10 ml Wasser 37,8 μg Rb aufnehmen können, finden sich bei gleicher Temperatur in der nach der Vorschrift nach KOHLER bereiteten Waschlösung 36,5 μg und in der Vorschrift nach FLASCHKA hergestellten 54,5 μg Rb; also ist im ersten Falle eine schwache Untersättigung, im zweiten dagegen eine deutliche Übersättigung vorhanden.

Die Wirkung der Waschflüssigkeit ist selbstverständlich von der Korngröße des Niederschlages und der Durchlaufgeschwindigkeit der Lösung abhängig. Der Einfluß der Korngröße läßt sich leicht radiometrisch erweisen. Wurde ein etwa 2 mg K^+ entsprechender aktiver Niederschlag durch schnelle Fällung sehr feinkörnig erzeugt, so ergab die Aktivitätsmessung im Filtrat für 10 ml Waschflüssigkeit bei Anwendung von Essigsäure 52,4 μg K^+ und für reagenshaltige Essigsäure 0,6 μg K^+. War der Niederschlag dagegen, wie später beschrieben, aus Aceton umkristallisiert und grobkörnig abgeschieden, so fanden sich nur 40,6 μg bzw. 0,2 μg K^+ in 10 ml des Filtrates.

Einfluß der Wasserstoff-Ionenkonzentration auf die Fällung.

In der Literatur ist auf die Bedeutung des Einflusses der Wasserstoff-Ionenkonzentration der zu fällenden Lösungen auf das Ergebnis der Bestimmungen mehrfach hingewiesen. Kohler glaubt die Fällung in 0,1 n mineralsaurer Lösung (p_H 1) empfehlen zu können und setzt sich damit in Gegensatz zu Rüdorff und Zannier, die betonen, daß unterhalb von p_H 3 eine Zersetzung des Reagenses einsetzt und die deshalb die Fällung im Bereich von p_H 5—6 vornehmen. Für ein Fällungsgebiet zwischen p_H 4—6 entschieden sich Flaschka sowie Raff und Brotz.

Tabelle 9. *Einfluß der Wasserstoff-Ionenkonzentration auf das Ergebnis der Kaliumbestimmung.*

p_H-Wert	K gefunden mg	Abweichung in mg	Abweichung in %
1	1,944	+ 0,119	+ 6,7
1	1,915	+ 0,220	+ 12,8
2	1,885	+ 0,100	+ 5,6
2,5	1,806	+ 0,021	+ 1,2
3—3,5	1,801	+ 0,016	+ 0,9
3—3,5	1,795	+ 0,010	+ 0,6
4—4,5	1,773	— 0,012	— 0,7
4—4,5	1,768	— 0,017	— 1,0
5—5,5	1,768	— 0,017	— 1,0
8—8,5	1,752	— 0,033	— 1,9

Eigene Versuche zur Ermittlung des Einflusses der Acidität auf die Fällung wurden in der Weise durchgeführt, daß zunächst in 18 ml Lösung mit genau bekanntem Alkaligehalt durch Zusatz von Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure oder Alkali die Acidität genau eingestellt wurde*. Dann erfolgte die Fällung in der Kälte mit einem hinreichenden Überschuß an Fällungsmittel. Nach 10 min Wartezeit

* Die rohe Einstellung erfolgte durch Tüpfeln mit Indicatorpapieren. Sie wurde vollendet bzw. überprüft durch Messung mit Hilfe einer Glaslektrode. Bei der elektrometrischen Messung ist darauf zu achten, daß ein Übergang von K^+ aus dem Elektrodensystem in die Lösung möglich ist.

wurde durch Filtertiegel filtriert und mit verdünnter Essigsäure gewaschen, getrocknet und gewogen. Angewandt wurden jeweils 1,785 mg Kalium. Das Ergebnis dieser Versuchsreihe ist in Tab. 9 zusammengefaßt.

Sinkt der p_H-Wert vor der Fällung unter 3,5 — 3,0*, so treten zunehmende Pluswerte auf, die in 1n Säure recht merklich sind. Im Bereich p_H 4—6 werden die am besten übereinstimmenden Werte erhalten, während bei höherem p_H wiederum zunehmende Neigung zu Minuswerten hervortritt.

Sämtliche Werte der Tabelle sind mit Minuswerten behaftet, die durch das Auswaschen mit Essigsäure bedingt sind, deren stark lösende Wirkung als Waschflüssigkeit noch nicht erkannt war. Trotzdem wurde auf eine Wiederholung der Versuchsreihe unter Verwendung einer geeigneten Waschflüssigkeit verzichtet, da der Einfluß der Acidität genügend deutlich und sicher hervortritt und die nachfolgende Versuchsreihe mit ^{42}K die Einflüsse viel deutlicher erkennen läßt, als es durch reine gravimetrische Bestimmung möglich ist.

Die in Tab. 10 zusammengestellten Versuchsergebnisse wurden bei der Fällung von 2,012 mg aktivem Kalium in 18 ml Wasser mit genau eingestelltem p_H-Wert erhalten. Neben der Wägung der im Filtertiegel abgesaugten Niederschläge wurde durch Aktivitätsmessung im Flüssigkeitszählrohr auch die im Filtrat gelöste Kaliummenge ermittelt.

Tabelle 10. *Radiometrische Überprüfung des Einflusses der Wasserstoff-Ionenkonzentration auf die Kaliumfällung.*

p_H vor der Fällung	Kalium aus dem Niederschlag berechnet mg	Abweichung vom Sollwert µg	Kalium im Filtrat µg
1	2,062	+ 50	9,0
2	2,040	+ 28	4,8
2,5	2,029	+ 17	4,0
3,0	2,018	+ 6	3,1
3,5	2,008	— 4	4,3
5,5	2,008	— 4	4,1

Die im Filtrat verbliebene Kaliummenge ist zwischen p_H 2,5 und 5,5 nahezu konstant und steigt bei p_H 1 merklich an, so daß die lösende Wirkung in stark saurer Lösung deutlich hervortritt. Infolge der Verwendung einer reagenshaltigen Essigsäure als Waschflüssigkeit sind die Absolutverluste an Kalium wesentlich geringer als bei den vorhergehenden Versuchen.

Die aus dem gewogenen Niederschlag errechneten Kaliumwerte stimmen im Bereich von p_H 3,5 — 5,5 gut überein und zeigen einen Minuswert, der dem in den Filtraten gelösten Mengen entspricht.

* Durch den Zusatz des Fällungsreagenses, dessen 3,4%ige Lösung einen p_H-Wert von 8,9 zeigt, steigt der p_H-Wert bei diesen Versuchen um etwa 0,5 Einheiten an.

Bereits bei p_H 3 tritt ein geringer Pluswert auf, der mit fallendem p_H-Wert ansteigt, obwohl auch die in den Filtraten verbleibende K-Menge anwächst. Diese Erscheinung ist nur dadurch zu erklären, daß eine steigende Zersetzung des Reagenses einsetzt, die zur Bildung von unlöslichen Zersetzungsprodukten führt, die das Gewicht des Niederschlages erhöhen.

Demnach ist die Fällung in stärker saurer Lösung abzulehnen und vorzuschlagen, in Übereinstimmung mit anderen Autoren, die Kaliumbestimmung durch Fällung mit Tetraphenylbornatrium im p_H-Bereich von 4—6,5 vorzunehmen.

Einfluß der Temperatur.

Der Temperatureinfluß kann sich in verschiedener Weise auf die Bestimmung ausprägen, einmal durch die Erhöhung der Löslichkeit, womit beim Filtrieren bei verschieden hoher Temperatur unterschiedliche Verluste verknüpft sein müssen.

Zum anderen kann aber nach Literaturangaben damit gerechnet werden, daß bei der Fällung bei erhöhter Temperatur Zersetzungen des Reagenses, unter Umständen auch des Niederschlags einsetzen, die zu fehlerhaft zusammengesetzten Niederschlägen führen. Der Einfluß der bei der Abtrennung des Niederschlages herrschenden Temperatur auf das Ergebnis wurde radioaktiv verfolgt.

2,035 mg eines aktivierten Rubidiums wurden bei der gewählten Versuchstemperatur in einem Volumen von 20 ml mit der notwendigen Reagensmenge gefällt und auf dieser bis zum Abfiltrieren gehalten. Die Aktivitätsmessung im Filtrat ergab die in der Lösung verbliebenen Rubidiummengen, die in Tab. 11 zusammengestellt sind.

Tabelle 11. *Einfluß der Temperatur bei der Filtration auf die gelöste Menge von Rb Ph_4B.* Gelöste Rb-Menge in μg pro 20 ml.

Fällung und Filtration bei			Fällung bei 20° C gekühlt auf 3° C	Fällung bei 0° C
Eiswasser 3° C	Zimmertemp. 19,5—20° C	30° C		
Wartezeit je 10 min			Wartezeit 30 min	Wartezeit 45 min
3,4 μg 3,5 μg	1,15 μg	1,8 μg	1,2 μg	1,2 μg

Die Zahlen ergeben zunächst eine Überraschung. Während beim Temperaturabfall von 30 auf 20° C eine deutliche Abnahme der der Fällung entgangenen Rb-Menge eintritt, steigt sie bei 3° C wesentlich an. Nahm man dagegen die Fällung bei 20° C vor und kühlte anschließend im Eiswasser unter gelegentlichem Umschütteln, so sank die gelöste Rb-Menge auf denselben Wert ab, den die in der vorgekühlten Lösung durchgeführte Fällung erst nach 45 min Wartezeit aufweist. Diese Beobachtung scheint anzudeuten, daß die Bildung des Niederschlages bei tiefer Temperatur etwas verzögert erfolgt.

Die gemessenen Werte erweisen aber auch, daß die Filtration des Niederschlages unterhalb von 20° C erfolgen sollte. Obgleich eine Kühlung im Eiswasser nicht als erforderlich erscheint, wird es sich empfehlen, an heißen Tagen vor der Filtration zu kühlen.

Der Einfluß erhöhter Fällungstemperatur auf das Ergebnis der gravimetrischen Kaliumbestimmung bei verschiedener Wasserstoff-Ionenkonzentration der Fällungslösung geht aus Tab. 12 hervor, in der die mit rund 2 mg K im Volumen von etwa 20 ml erhaltenen Werte aufgeführt sind. Die p_H-Werte gelten für den Beginn der Fällung, sie sind am Ende um rund 0,5 Einheiten höher.

Tabelle 12. *Einfluß der Fällungstemperatur auf die Kaliumfällung.*

Fällungstemp.	p_H	mg Kalium angew.	mg Kalium gefunden	Fehler in mg
70° C	3,5—4	1,882	1,899	+ 0,017
50° C	3,5—4	1,882	1,888	+ 0,006
20° C	3,5—4	1,882	1,882	± 0,00
70° C	4,5—5	1,882	1,869	— 0,013
50° C	4,5—5	1,995	1,986	— 0,009
20° C	4,5—5	1,995	1,997	+ 0,002

Erhöhung der Fällungstemperatur führt zu steigenden Abweichungen, die nach der sauren Seite hin positiv, nach der alkalischen dagegen negativ ausfallen (vgl. Tab. 9). Wenngleich nicht besonders groß, so liegen sie doch deutlich außerhalb der üblichen Fehlergrenze. Daher empfiehlt es sich, bei höheren Ansprüchen an die Bestimmung, die Fällung nicht oberhalb von 30—40° C auszuführen. Damit fällt aber die Möglichkeit fort, durch Fällung bei wesentlich erhöhter Temperatur eine Vergrößerung des Kornes der ausfallenden Teilchen und damit eine bessere Filtrierbarkeit zu erhalten.

Einfluß von $AlCl_3$ auf die Fällung.

Die Verbesserung der Filtrierbarkeit des Alkali-Tetraphenylborniederschlages, die vor allem für die Verarbeitung etwas größerer Alkalimengen dringend erwünscht ist, kann nicht durch Fällung in stärker saurer heißer Lösung erzielt werden, da mit der tatsächlich einsetzenden Kornvergrößerung eine zu Pluswerten führende Reagenszersetzung verknüpft ist.

Dagegen schien die auf Rüdorff und Zannier zurückgehende Beobachtung, daß durch Zusatz von etwas $AlCl_3$-Lösung das Zusammenballen und die Filtrierbarkeit des Niederschlages wesentlich verbessert und erleichtert werden, unbedingt der Beobachtung und Überprüfung wert. Letztere wurde in der Weise durchgeführt, daß etwa 2 mg Kalium in 20 ml Lösung bei verschiedenen p_H-Werten in der Wärme und Kälte

nach Zusatz von 3 Tropfen (etwa 30—40 µl) einer 0.2n Aluminiumchloridlösung gefällt wurden.

Die im Filtertiegel gesammelten Niederschläge wurden mit reagenshaltiger Essigsäure gewaschen und zur Wägung gebracht, wobei die in Tab. 13 aufgeführten Ergebnisse anfielen.

Tabelle 13. *Einfluß von Aluminiumchlorid auf die Fällung von K Ph_4B.*

Temp. °C	p_H	Kalium in mg		
		angew.	gefunden	Fehler
60	3,0	2,072	2,084	+ 0,012
20	3,0	2,072	2,068	— 0,004
60	3,3	2,005	2,008	+ 0,003
20	3,3	2,005	2,002	— 0,003
60	3,8	2,005	2,040	+ 0,035
20	3,8	2,005	2,013	+ 0,008
70	4,3	2,005	2,073	+ 0,068
20	4,3	2,005	2,029	+ 0,024
50	4—5	2,072	2,095	+ 0,023
20	4—5	2,072	2,084	+ 0,012
70	3,5	2,012	2,008	— 0,004[a]
20	3,5	2,012	2,013	+ 0,001[a]

In allen Fällen wirkt sich der $AlCl_3$-Zusatz auf das Ausfallen des Niederschlages günstig aus. Die Hauptmenge ballt sich schneller zusammen und setzt sich besser ab, als es ohne ihn der Fall ist, so daß die Filtration wesentlich erleichtert ist.

Weniger erfreulich ist der Einfluß auf das Ergebnis der Bestimmung selbst. Hier treten durchweg Pluswerte auf, die hoch werden, sobald die Bedingungen für eine hydrolytische Abscheidung vom Aluminiumhydroxyd günstig sind, das heißt bei höherem p_H-Wert der Lösung und bei Fällung in der Wärme.

Dem widersprechen auch nicht die beiden letzten Versuche ([a]) der Tab. 13, bei denen die in der Lösung verbliebene Kaliummenge radiometrisch gemessen wurde. Die guten Werte sind durch eine erhöhte, nicht gefallene Kaliummenge erklärt, die zu 9.0 µg bzw. 4.6 µg bestimmt wurde.

In Blindversuchen, bei denen reines Wasser nach Zusatz der vorgeschlagenen Menge an $AlCl_3$-Lösung mit 1—2 ml Reagens versetzt war, waren keinerlei Trübungen oder Fällungen zu erkennen, einerlei, ob der Reagenszusatz in der kalten oder in der auf 60°C erwärmten Lösung erfolgte. Das gleiche war der Fall in der mit einigen Tropfen verdünnter Essigsäure versetzten Lösung (p_H etwa 4—5).

Dagegen konnte bei entsprechender Beleuchtung ein Tyndalleffekt hervorgebracht werden, der in einem Gemisch von Wasser und Reagens fehlte. Er trat schwach, aber deutlich auf, wenn der Reagenszusatz bei

Zimmertemperatur erfolgte und wurde wesentlich kräftiger, sobald die Lösung vor dem Zusatz auf 65°C erwärmt war.

In den Spektrogrammen* der unter $AlCl_3$-Zusatz gefällten Niederschläge traten die Aluminiumlinien 3092,7; 3082,2; 2660,4; 2652,5; 2575,1; 2568,0 deutlich hervor. Ihre Intensität nahm mit dem bei der gravimetrischen Bestimmung beobachteten Pluswert zu.

Zur quantitativen Ermittlung der in den bei Anwesenheit von $AlCl_3$ gefällten KPh_4B-Niederschlägen vorhandenen Aluminiummengen benutzten wir die colorimetrische Bestimmung mit Eriochromcyanin R, wie sie von Alten, Weiland und Knippenberg[8] empfohlen wird. Die in einen Platintiegel übergeführten Niederschläge wurden zunächst schwach geglüht und durch Abdampfen mit HNO_3, HF und H_2SO_4 von organischen Resten und Bor befreit. Der Aluminiumgehalt im Rückstand wurde dann colorimetrisch ermittelt und als $Al(OH)_3$ berechnet.

In einem bei p_H 3 und 70°C gefällten Niederschlag mit einem Übergewicht von 100 μg ergaben sich 90 μg $Al(OH)_3$, während bei Fällung der gleichen Alkalimenge (2 mg) bei p_H 3 und 20°C bei einem Mehrgewicht von 50 μg im Niederschlag 30 μg $Al(OH)_3$ vorhanden waren.

Erfolgte die Fällung bei p_H 4—5 und 70°C, so zeigte sich ein Übergewicht des Niederschlages von 200 μg mit einem $Al(OH)_3$-Gehalt von 95 μg, während bei Zimmertemperatur die entsprechenden Zahlen 100 μg bzw. 20 μg $Al(OH)_3$ betrugen.

Wenn auch der Fehler unserer Bestimmung mit ± 10—15% einzuschätzen ist, so zeigt sie trotzdem mit aller Deutlichkeit, daß ein wesentlicher Teil des hinzugebrachten $AlCl_3$ zur Ausfällung gelangen kann (bei Annahme einer vollständigen Fällung müßten Übergewichte von rund 0,13—0,15 mg auftreten).

Die Ergebnisse der vorstehenden Versuchsreihen dürften zur Genüge dartun, daß ein Zusatz von $AlCl_3$-Lösung zur Erleichterung der Filtration unzweckmäßig ist, wenn die nach den Fällungsverfahren mögliche Genauigkeit der gravimetrischen Bestimmung erstrebt wird. Aluminium tritt je nach den Fällungsbedingungen in schwankendem Maße in dem Niederschlag auf und veranlaßt Plusfehler. Inwieweit diese bei rein technischen Analysen belanglos bzw. durch besondere Arbeitsvorschriften kompensiert werden, steht dahin.

Die Trockentemperatur.

Für die Alkali-Phenylborniederschläge wird als Trockentemperatur 110—120°C empfohlen. Nach unseren Versuchen kann sie ohne Schaden auf 130°C gesteigert werden; erst wesentlich oberhalb dieser Grenze treten zunehmende Gewichtsverluste ein. So ergab sich bei 150°C innerhalb 1 Std bei 20 mg Niederschlag ein Gewichtsverlust von 0,05—0,1 mg, der bei 200°C in der gleichen Zeit innerhalb derselben Zeit auf 0,15—0,20 mg anstieg.

* Zur Spektralaufnahme wurden die Niederschläge mit Lithiumcarbonat gemischt und diese Mischung in Bohrungen der Spektralkohlen eingestopft. Die Anregung erfolgte im Lichtbogen.

Demnach steht ein verhältnismäßig weites Temperaturgebiet für das Trocknen des Niederschlages zur Verfügung, trotzdem dürfte ein wesentliches Hinausgehen über 125° C nicht zweckmäßig sein. Eine gewisse Umsetzung scheint beim Trocknen zu erfolgen, da sich getrocknete Niederschläge nicht mehr restlos in Aceton lösen.

Auf Grund der im Vorhergehenden mitgeteilten Versuche und der daraus gewonnenen Erkenntnis wird für die Bestimmung der schweren Alkalimetalle die Beachtung folgender Richtlinien angeraten.

Bei der Leistungsfähigkeit des Fällungsverfahrens und dem günstigen Umrechnungsfaktor kann für die üblichen Makroanalysen die Menge des zu fällenden Alkalis auf 2 bis höchstens 10 mg beschränkt werden. Die Verwendung wesentlich größerer Mengen erschwert und verlängert die Arbeit, ohne einen entsprechenden Gewinn an Zuverlässigkeit zu bieten.

Mengen wesentlich unter 2 mg verlangen die Verwendung einer leistungsfähigen Waage ($\pm$ 0,005 mg Wägegenauigkeit) und die entsprechend reduzierten Flüssigkeitsvolumina, um mit der der Makroanalyse entsprechenden Genauigkeit erfaßt zu werden.

Für Makrobestimmungen soll im Interesse des Reagensverbrauches und der Einschränkung von Verlusten das Fällungsvolumen auf 20—100 ml beschränkt bleiben und der vorhandenen Alkalimenge angemessen sein. Mengen unter 2 mg verlangen Volumen von 5—10 ml, soweit es möglich ist. Ihre weniger genaue Abtrennung ist jedoch aus größeren Volumen mit entsprechendem Reagensüberschuß möglich.

Der Wasserstoffexponent der Lösung soll zwischen 4 und 5 liegen, er wird unter Verwendung eines passenden Indicators durch Säure- oder Alkalizusatz möglichst genau eingestellt.

Die Fällung erfolgt durch langsame Zugabe des Reagenses zu der auf 40—50° C erwärmten Lösung. Die Reagensmenge ist so zu bemessen, daß nach völliger Ausfällung des Alkalis die Lösung in bezug auf freies Reagens etwa 0,007 m ist, entsprechend 0,2%. Höhere Konzentrationen als 0,01 m sind zwecklos, verursachen höhere Kosten und erschweren das heikle Auswaschen in unnötiger Weise.

Als Reagens dient eine 0,1 m (3,4%ige) Lösung des käuflichen, analysenreinen Tetraphenylbornatriums („Kalignost") in Wasser, die jedoch vollständig klar filtriert sein muß*.

Die Filtration des Niederschlages erfolgt durch einen Filtertiegel entsprechender Größe, etwa 10 min nach der Fällung. Häufiges Umrühren während der Wartezeit ist zur Aufhebung von Übersättigungserscheinungen und zum Zusammenballen des Niederschlages angebracht.

Die Temperatur der zu filtrierenden Lösung soll nicht über 20° C liegen. Bei hoher Außentemperatur ist eine Kühlung durch Einsetzen in Eiswasser empfehlenswert.

Das Überspülen des Niederschlages in den Tiegel erfolgt mit einem Minimum an Waschflüssigkeit. Für Mengen von etwa 2 mg müssen 10 ml ausreichen, während für 10 mg bis zu 50 ml zulässig erscheinen. Fürchtet man, mit den genannten Mengen nicht zum Ziel kommen zu können, so empfiehlt es sich, die Hauptmenge des Niederschlages mit dem angefallenen Filtrat in den Tiegel zu überführen und erst dann auszuwaschen.

Als Waschflüssigkeit empfiehlt sich die Verwendung von kaltem Wasser, dem auf 100 ml 3 ml Fällungsreagens und ½ ml Eisessig zugesetzt werden.

---

* Das Schütteln der Reagenslösung mit Aluminiumhydroxyd reinst, alkalifrei, wie es von Kohler empfohlen ist, erleichtert die Gewinnung eines klaren Reagenses, ohne Störungen zu veranlassen.

Von der Verwendung von Waschflüssigkeiten, die durch Schütteln der entsprechenden Tetraphenylborverbindung mit Wasser an dieser gesättigt sind, ist abzuraten, da die Möglichkeit von Ausfällungen durch das dem Niederschlage und Fällungsgefäße anhaftende Reagens nicht ausgeschlossen ist. Zumindest verursacht das Reagens im Filtrat Trübungen, die ein Durchlaufen des Niederschlages vortäuschen.

Nach völligem Absaugen der Reagenslösigkeit werden die der Tiegelwand und dem Niederschlag anhaftenden Reste der Waschflüssigkeit durch Nachspülen mit wenig kaltem Wasser und jeweils scharfes Absaugen entfernt. Infolge der mit der Entfernung der im Niederschlag vorhandenen Reste der Waschflüssigkeit zunehmenden Löslichkeit des Niederschlages muß die Verwendung von reinem Wasser so weit als möglich eingeschränkt werden. Für Niederschläge von 2 mg Alkali müssen 2mal je 0,5 ml genügen, während für 10 mg die Menge auf 3—4 ml steigen kann, die in 3—4 Portionen zur Anwendung kommen.

Im Auswaschen des Niederschlages ist die Hauptschwierigkeit und die größte Unsicherheit in der Genauigkeit der Alkalibestimmung nach dem Tetraphenylborverfahren zu suchen. Infolge der relativ leichten Löslichkeit der Niederschläge in reinem Wasser und der starken Beeinflussung der Löslichkeit durch Reagens hängt die Genauigkeit der Bestimmung allein davon ab, mit welcher Sicherheit der Punkt erfaßt werden kann, in dem die angewandte Waschflüssigkeit ausreicht, die im Niederschlag vorhandenen Fremdsalze und den Reagensüberschuß zu verdrängen, ohne gleichzeitig selbst eine zu stark lösende Wirkung auf den Niederschlag zu entfalten.

Streng genommen sind alle Analysenergebnisse, bei denen der gefundene und der Sollwert praktisch übereinstimmen, durch Fehlerkompensation beim Auswaschen bedingt, da zufällig so viel Reagens beim Niederschlag verblieb, wie an Niederschlag durch das Auswaschen gelöst wurde. Grundsätzlich müssen Minuswerte anfallen.

Dies gilt nicht nur für die gravimetrische Bestimmung, sondern auch für alle die maßanalytischen Verfahren[6], die die Abtrennung eines reinen Tetraphenylborniederschlages voraussetzen.

Die aufgezeigten Schwierigkeiten vermindern sich wesentlich, wenn die Forderung an die Genauigkeit der Analyse verringert wird, wenn man sich also mit der Richtigkeit von 0,1 mg begnügt und weder eine Übereinstimmung auf einige μg verlangt noch angibt, wozu der günstige Umrechnungsfaktor Anreiz bietet.

Der ausgewaschene und scharf trocken gesaugte Niederschlag wird durch einfaches Trocknen bei 120—125° C zur Gewichtskonstanz gebracht und wie üblich gewogen.

Die unter Berücksichtigung vorstehender Richtlinien bei der Bestimmung der Alkalimetalle aus reinen Lösungen erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 14 zusammengestellt. Durch Verwendung einer Halbmikrowaage war eine Wägegenauigkeit von ± 0,025 mg gewährleistet, so daß die Angabe der Tausendstel bzw. Hundertstel mg berechtigt ist.

Infolge des günstigen Umrechnungsfaktors 0,1091 sind die Kaliumwerte recht gut reproduzierbar und die Unterschiede in den Einzelbestimmungen recht gering. Etwas ungünstiger liegen die Verhältnisse bei den beiden anderen Elementen, wo durch die höheren Faktoren (Rb: 0,2112, Cs: 0,2936) stärkere Schwankungen hervortreten. Immerhin dürften die Ergebnisse für die meisten Zwecke ausreichen und für die Verwendung der einfach durchführbaren Bestimmungsmethode sprechen.

Von besonderem praktischen Interesse war die Überprüfung der Bestimmung neben größeren Mengen von Natrium und Lithium. Von vorneherein war zu erwarten, daß geringe Gehalte ohne Einfluß sein würden. Erhebliche Überschüsse, vor allem bei der Fällung in kleinem Volumen,

Tabelle 14. *Bestimmung von K, Rb und Cs als Tetraphenylborrerbindung aus reinen Chloridlösungen.*

Salz	Angewandt mg	Gefunden mg	Fehler mg
Kalium	1,885	1,882	— 0,003
	1,885	1,887	+ 0,002
	2,072	2,073	+ 0,001
	1,995	1,997	+ 0,002
Rubidium . . .	2,036	2,039	+ 0,003
	2,036	2,050	+ 0,014
	2,036	2,039	+ 0,003
Caesium	2,080	2,087	+ 0,007
	2,080	2,102	+ 0,022
	2,100	2,102	+ 0,002

also bei hoher Konzentration, müssen dagegen zu Pluswerten führen, die durch Adsorption bzw. Einbau im Niederschlag oder unzureichendes Auswaschen verursacht werden, es sei denn, daß andere Ursachen, wie Erhöhung der Löslichkeit in der starken Salzlösung oder erhöhte Verluste beim notwendigen starken Auswaschen, kompensierend wirken und gute Übereinstimmung vortäuschen. Daß diese Befürchtungen nicht

Tabelle 15. *Die Kaliumbestimmung neben großem Natriumüberschuß.*

Kalium angew. mg	Alkalisalz g	Molverh. Na : K	Volumen der Lösung ml	p_H	Niederschlagsmenge Soll mg	gefunden mg	Abweichung in mg	in %
1,91	1,0	350 : 1	18	3	17,51	17,75	+ 0,24	1,3
1,94	2,0	700 : 1	18	3	17,78	18,75	+ 0,97	5,0
2,09	3,0	1000 : 1	20	4	19,15	20,50	+ 1,35	6,5
2,09	3,0	1000 : 1	20	4	19,15	20,60	+ 1,45	6,9
2,09	3,0	1000 : 1	50	4—5	19,15	19,50	+ 0,35	1,7
2,09	3,0	1000 : 1	50	4—5	19,15	19,45	+ 0,30	1,4
1,89	1,0*	300 : 1	20	4—5	17,32	17,45	+ 0,13	0,7
1,91	2,0*	600 : 1	20	5	17,51	18,15	+ 0,64	3,4

* Hier wurde Na_2SO_4 zugesetzt.

ganz unberechtigt sind, geht aus den Zahlen der Tab. 15 hervor, die das Ergebnis von Kaliumbestimmungen neben wechselndem und oft recht erheblichem Natriumüberschuß wiedergeben. Das Natrium wurde als Chlorid zugesetzt, mit Ausnahme der beiden letzten Versuche, in denen

Na_2SO_4 zur Anwendung gelangte. In allen Fällen wurde die durch das Natriumsalz eingeschleppte Kaliummenge berücksichtigt.

Die Bestimmung erfolgte nach den vorherstehenden Richtlinien, wobei die Menge der Waschflüssigkeit auf 15 ml erhöht wurde und 1 ml Wasser zum Abdecken in Anwendung kam.

Wie zu erwarten war, ergeben sich durchweg Plusfehler, die, prozentual gesehen, recht erheblich sein können. Maßgeblich für die Größe ist weniger das Molverhältnis als die in der Fällungslösung vorhandene Konzentration.

Um zu prüfen, ob die in der Fällungslösung verbleibende Kaliummenge und die durch die Waschlösung entfernte durch die Natriumkonzentration der Lösung beeinflußt wird, was ja aus den gravimetrisch gefundenen mit Fehlern behafteten Kaliummengen nicht zu erkennen ist, wurde eine ähnliche Versuchsreihe mit ^{42}K durchgeführt, wobei die im Filtrat und der Waschlösung (15 ml) vorhandenen Kaliummengen durch Messung der Aktivität im Flüssigkeitszählrohr ermittelt wurden. Das Ergebnis dieser Reihe ist in Tab. 16 zusammengefaßt.

Tabelle 16. *Überprüfung der Kaliumfällung neben NaCl mit* ^{42}K.

Molverh. Na : K	Volumen	Niederschlag KPh_4B berechnet mg	Niederschlag KPh_4B gef. mg	Niederschlag KPh_4B Fehler mg	Kaliumgehalt in μg Filtrat	Kaliumgehalt in μg Waschwasser	Kaliumgehalt in μg Gesamt	KPh_4B mg
200:1	15 ml	18,58	18,80	+ 0,22	3	2,3	5,2	0,05
500:1	15 ml	18,79	19,45	+ 0,66	1	3,5	4,5	0,04
1000:1	15 ml	19,13	21,05	+ 1,92	0,5	2,8	3,3	0,03
1000:1	50 ml	19,13	19,05	— 0,08	6,2	1,6	7,8	0,07

Bei den ersten drei Versuchen zeigt sich wieder die Gewichtszunahme des KPh_4B-Niederschlages mit steigender NaCl-Konzentration in der Fällungsflüssigkeit. Eine Überraschung bildet die im Filtrat verbliebene Kaliummenge, die nach der Aktivitätsmessung einen starken Abfall mit steigender Salzkonzentration erkennen läßt, während die in das Waschwasser übertretenden Mengen sich weniger ändern. Dieser Abfall in der Aktivität ist bedingt durch eine Verringerung des Kaliumgehaltes in der Lösung und nicht etwa durch eine Absorption der Strahlung in den konzentrierter werdenden Salzlösungen*. Damit ist aber erwiesen, daß mit steigendem Salzgehalt der Lösung eine Verringerung der Löslichkeit des KPh_4B eintritt, ein „Aussalzen" sich bemerkbar macht.

Etwas aus dem Rahmen fällt Versuch 4, bei dem der Tetraphenylborniederschlag erniedrigt ist, dafür zeigt aber das Filtrat einen dem Versuch entsprechenden Kaliumgehalt. Errechnet man die der im Filtrat und Waschwasser vorhandenen

* Besondere Messungen in Salzlösungen gleicher Konzentration im Flüssigkeitszählrohr zeigten, daß eine Absorption von etwa 7% auftrat. Diese Absorption ist bei der Berechnung der angegebenen Werte berücksichtigt.

Kaliummenge entsprechende Menge an KPh_4B, so entspricht sie im letzten Falle dem beobachteten Minuswert. Das heißt, bei der herrschenden Salzkonzentration hat kein Mitfällen von Natriumsalz stattgefunden. In den drei anderen Beispielen würde die so errechnete Menge dem Fehler zuzuzählen sein, um die im Niederschlag vorhandene Menge an Natriumsalz zu erhalten.

Genau wie Natrium verhält sich Lithium. Auch hier ergeben sich zu hohe Niederschlagsgewichte, wenn mit der vorgeschlagenen Flüssigkeitsmenge ausgewaschen wird. So zeigt sich bei der Fällung von 2 mg K aus 18 ml bei Gegenwart von 2,5 g LiCl ein Pluswert von rd. 4% und bei Anwesenheit von 6,1 g LiCl in 30 ml ein solcher von 6,3%.

Es war zu erwarten, daß durch stärkeres Auswaschen eine Verminderung der zu hohen Werte möglich sein würde. Inwieweit sich dieses verwirklichen ließ, sollte dadurch geprüft werden, daß 2 bzw. 5 mg Kalium in 20 ml 15%iger NaCl-Lösung gefällt und die im Filtertiegel gesammelten Niederschläge mit steigenden Mengen Waschflüssigkeit (reagenshaltige Essigsäure) gewaschen wurden. In Tab. 17 ist das Ergebnis dieser Reihe aufgeführt; es sind die Gewichte der angefallenen Ph_4B-Niederschläge eingetragen.

Tabelle 17. *Einfluß des Auswaschens auf das Gewicht der aus 15%iger NaCl-Lösung gefällten Niederschläge.*

Menge der Waschflüssigkeit in ml	Gewichte der Niederschläge in mg 10	20	30	35	50	Sollgewicht mg	Pluswert
Kaliummenge							
2,127*	23,20	23,60	23,10			19,50	etwa 16%
2,055	22,00	21,35		21,05	21,05	18,83	„ 10%
5,235*	54,45	54,45	53,30			47,98	„ 10%
5,055	51,00	50,60		50,30	49,85	46,33	„ 7,6%

Es zeigt sich, daß auch durch stärkeres Auswaschen eine wesentliche Verminderung des Niederschlaggewichtes nicht zu erreichen ist, es verbleiben Pluswerte von etwa 10%. Die mit * bezeichneten Bestimmungsreihen wurden mit Kaliumsulfat durchgeführt und die bei Zimmertemperatur gefällten Lösungen vor der Filtration auf etwa 10° C gekühlt, während bei den anderen Reihen Kaliumchlorid verwandt wurde und Fällung sowie Filtration bei Zimmertemperatur (16° C) erfolgte. Sämtliche Niederschläge zeigten bei der Prüfung in der Flamme eine starke Natriumfärbung, so daß an einem Mitfallen von Natriumsalzen kein Zweifel bestehen kann. In welcher Form das Natrium im Niederschlag auftritt, läßt sich nicht sagen. Gegen eine einfache Adsorption spricht die große Menge und die schlechte Auswaschbarkeit, so daß an einen Einschluß bzw. Ein-

bau in der Kaliumverbindung zu denken ist, die unter dem Salzeinfluß in dichter Form fällt und verhältnismäßig schnell ausflockt.

Nach diesen Versuchen verbietet sich eine Kaliumfällung aus konzentrierter Natriumchloridlösung, wenn der Niederschlag unmittelbar gewogen werden soll. Entweder muß die Fällung nach entsprechender Verdünnung erfolgen, wobei Verluste an Kalium unvermeidlich sind, oder es muß eine Reinigung des Niederschlages durch Umfällen stattfinden, das auf Grund der leichten Löslichkeit in Aceton nach folgender Vorschrift ohne besondere Schwierigkeiten durchführbar ist.

Die Fällung erfolgt in einem Zentrifugenglas von 20—50 ml Inhalt in üblicher Weise in der Kälte. Der Niederschlag wird durch Zentrifugieren (5 min bei 3—4000 Touren) abgeschleudert. Das Zentrifugat wird mit einer Pipette abgesaugt und der Sicherheit halber durch den gewogenen Filtertiegel filtriert. Der Niederschlag im Zentrifugenglas wird mit 3—5 ml Waschlösung aufgewirbelt und erneut zentrifugiert. Die Waschflüssigkeit wird ebenfalls abpipettiert und durch den Filtertiegel gegeben, in dem normalerweise kaum ein Niederschlag zu erkennen ist.

Der Niederschlag im Zentrifugenglas wird für Kaliummengen bis zu 5 mg in 1—1,5 ml reinem Aceton gelöst, danach wird der Lösung 6—10 ml Wasser zugefügt, worauf die Hauptmenge des Niederschlages grobflockig zur Ausscheidung kommt.

Zur restlosen Entfernung des Acetons stellt man das Glas in ein Wasserbad von 40—50° C und saugt durch ein bis dicht auf die Oberfläche der Flüssigkeit reichendes Glasrohr die Acetondämpfe mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe ab, um die Entfernung des Acetons zu beschleunigen; sie ist erkennbar am Verschwinden des Geruches. In 20—30 min ist das Aceton entfernt.

Nunmehr fügt man zu der Lösung 1 Tropfen 2n Essigsäure und 1 ml Reagens, um die Fällung vollständig zu machen. Nach 10 min Stehen in kaltem Wasser, wobei häufig umgerührt wird, kann durch den bereits benutzten Filtertiegel abgesaugt und die Bestimmung in üblicher Weise zu Ende geführt werden.

Da die Filtration aus dem dickwandigen Zentrifugenglas unbequem und unsicher ist, empfiehlt sich, die nach dem Wasserzusatz erhaltene Lösung quantitativ in ein Becherglas zu überführen und dort weiter zu behandeln.

Über den Erfolg des vorstehenden Arbeitsverfahrens unterrichtet die Tab. 18.

Tabelle 18. *Kaliumbestimmungen nach Umfällen des KPh_4B.*

Fällung aus 20 ml	Abdampftemp. des Acetons	Kalium in mg		
		angew.	gef.	Fehler
reine KCl-Lösung .		1,997	2,002	+ 0,005
	45—50° C	1,997	1,997	± 0,000
reine KCl-Lösung .	10 min 60° C	1,997	2,008	+ 0,011
	20 „ 60—70° C	1,997	2,024	+ 0,027
KCl + 2 g NaCl . .		2,047	2,041	— 0,006
KCl + 2 g NaCl . .	45—50° C	2,047	2,046	— 0,001
KCl + 3 g NaCl . .		2,072	2,062	— 0,010
KCl + 3 g NaCl . .		5,055	5,066	+ 0,011
KCl + 3 g NaCl . .	50—60° C	5,055	5,110	+ 0,055

Es zeigt sich, daß durch Umfällen zuverlässige Bestimmungen erhalten werden, wenn das Abdampfen des Acetons bei genügend niederer Temperatur, 45—50°C, vorgenommen wird. Bei höherer Temperatur treten zu hohe Ergebnisse auf, die vermutlich auf eintretende Zersetzung zurückzuführen sind.

Die Fehler machen sich besonders dann bemerkbar, wenn die Temperatursteigerung bei Anwesenheit von viel Aceton erfolgt, sie werden geringer, wenn eine höhere Erwärmung erst eintritt, nachdem die Hauptmenge des Acetons verdampft ist.

Einen Hinweis auf die bei dem Umkristallisationsverfahren auftretenden Kaliumverluste ergibt die Durchführung einer Bestimmung mit ^{42}K, deren Ergebnis Tab. 19 zeigt.

Tabelle 19. *Bestimmung von ^{42}K nach dem Umfällungsverfahren.*

Kalium			Kalium im			
angew.	grav. gef.	Fehler	Zentrifugat	Filtrat	Waschw.	Gesamtverlust
2,012 mg	2,008 mg	— 0,004 mg	1,3 μg	1,0 μg	0,8 μg	3,1 μg
2,012 mg	2,013 mg	+ 0,001 mg	1,6 μg	1,3 μg	0,6 μg	3,5 μg

Es zeigt sich, daß die durch das Umfällen auftretenden Verluste nicht größer werden, als bei einer einfachen Fällung.

Die gravimetrisch gefundenen Kaliumwerte sind als recht gut zu bezeichnen. Der im ersten Beispiel beobachtete Minuswert entspricht völlig der gelöst gebliebenen Kaliummenge, während der zweite, fast theoretische Wert durch Fehlerkompensation zustande gekommen sein muß.

Zusammenfassung.

Eine eingehende Überprüfung der Alkalibestimmung mit Tetraphenylbornatrium unter Zuhilfenahme radiochemischer Arbeitsmethoden führte zu der Erkenntnis, daß hier ein Reagens von überragender Bedeutung vorgeschlagen ist. Infolge der merklichen Löslichkeit der Alkaliverbindungen und der Zersetzlichkeit von Reagens und Niederschlag verlangt die Bestimmung die Beachtung entsprechender Vorsichtsmaßnahmen, wenn wirklich einwandfreie Ergebnisse erzielt und Täuschungen durch passende Fehlerkompensation vermieden werden sollen.

Die Bestimmung ist verhältnismäßig einfach und mit ausreichender Genauigkeit, auch neben erheblichen Natriummengen, im Halbmikromaßstab durchführbar und dürfte allen anderen Bestimmungsverfahren überlegen sein.

Ihre praktische Brauchbarkeit hat sich in zahlreichen Beispielen, wie Glasanalyse usw. erwiesen, über die an anderer Stelle berichtet wird.

Ebenso ist nach bisherigen Versuchen eine genaue Bestimmung kleiner Thalliummengen möglich, über die in Kürze berichtet werden wird.

Zum Schluß ist es uns eine angenehme Pflicht, verschiedenen Stellen unseren Dank für die mannigfachen Unterstützungen auszusprechen. Wir danken zunächst den Herren Dr. Flammersfeld und Dr. Herr vom Max Planck-Institut für Chemie für ihre Beratung bei den radiochemischen Untersuchungen, der Firma Heyl & Co. für die Überlassung von Reagens und vor allem der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Beschaffung der für die radiochemischen Untersuchungen erforderlichen Meßgeräte.

Literatur.

[1] Wittig, G., u. P. Raff: Liebigs Ann. Chem. **573**, 195 (1950). — [2] Rüdorff, W., u. H. Zannier: Ref.: Angew. Chem. **64**, 613 (1952). — [3] Flaschka, H.: diese Z. **136**, 99 (1952). — [4] Kohler, M.: diese Z. **138**, 9 (1953). — Kohler, M., u. I. Schwaibold: Landwirtsch. Jahrbuch für Bayern **30**, Heft 1—2, S. 55 (1953); vgl. diese Z. **139**, 153 (1953). — [5] Raff, P., u. W. Brotz: diese Z. **133**, 241 (1951). — [6] Rüdorff, W., u. P. Zannier: diese Z. **137**, 1 (1952). — [7] Spier, H. W.: Biochem. Z. **322**, 467 (1952); vgl. diese Z. **138**, 126 (1953). — [8] Alten, F., B. Weiland u. E. Knippenberg: diese Z. **96**, 91 (1934). — [9] Rüdorff, W., u. H. Zannier: diese Z. **137**, 1 (1952); Spier, H. W.: Biochem. Z. **322**, 467 (1952); vgl. diese Z. **138**, 126 (1953). — Flaschka, H.: diese Z. **138**, 161, 241 (1953).

Vorstehende Mitteilung ist ein Teilauszug aus der zur Erlangung der Doktorwürde von W. Gebauhr angefertigten Arbeit.

Prof. Dr. W. Geilmann, Mainz, Saarstr. 21.

Aus dem E-Laboratorium der Berliner Kraft- und Licht(Bewag)-A.G., Kraftwerk West, Berlin-Spandau.

Die Sauerstoffbestimmung in Wässern bei Ab- und Anwesenheit von aktiven Reduktionsmitteln.

Von

Kurt Wickert und Erna Ipach.

(Eingegangen am 4. Mai 1953.)

Reduktionsmittel, die bei der Sauerstoffbestimmung störend wirken, sollen aktive Reduktionsmittel genannt werden. Sie stören nachweisbar von einer bestimmten Konzentration an. Die maßanalytischen Methoden nach Winkler u. Alsterberg erfassen den Sauerstoff bei Ab- und Anwesenheit von aktiven Reduktionsmitteln mit einer Genauigkeit von etwa 40 μg/l. In den nachstehenden Ausführungen werden colorimetrische Methoden behandelt, die Sauerstoffkonzentrationen zwischen 5 und 40 μg/l erfassen.

Wir unterscheiden 3 Gruppen dieser Bestimmungsverfahren:

A) Als „*einfache Methoden*" werden die Tolidin-Mn^{2+}-Methode[1, 2] und die Tolidin-Ce^{3+}-Methode[5] bezeichnet. Sie führen bei Abwesenheit sämtlicher aktiven Reduktionsmittel zu richtigen O_2-Werten.

B) „*Additionsmethoden*" nennen wir die Tolidin-Mn^{2+}-Rhodanidmethode[3, 4] und die Tolidin-Ce^{3+}-Rhodanidmethode. Sie berücksichtigen

das aktive Reduktionsmittel Fe^{2+}. Man bestimmt das entstandene Fe^{3+} mit Rhodanid und schlägt den ihm entsprechenden O_2-Wert dem mit Tolidin erhaltenen Wert zu.

C) Als „*Differenz-Methoden*" werden solche bezeichnet, bei denen sich aus der Differenz zweier entsprechend unterschiedlich durchgeführten O_2-Bestimmungen auch dann der richtige O_2-Wert des Wassers ergibt, wenn beliebige aktive Reduktionsmittel anwesend sind. Die hierher gehörende Brom-Differenzmethode bildet den Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen.

Aktive Reduktionsmittel. In bezug auf die Tolidin-Mn^{2+}-Methode sind in dem O_2-Konzentrationsbereich bis 40 μg/l Wasser 500 mg/l Zucker, 100 mg/l Weinsäure, 500 mg/l Allylalkohol, 2,8 mg/l Chloralhydrat, 78 mg/l Harnstoff und 50 mg/l Formaldehyd keine aktiven Reduktionsmittel. Hydrochinon ist merkbar ab 200 μg/l ein aktives Reduktionsmittel. Huminstoffe des Spreewassers stören nicht. Das Kondensat des Spreewassers enthält keine aktiven Reduktionsmittel. Fe^{2+} fälscht die O_2-Werte bei jeder Konzentration. Störend wirken ferner Natriumdithionit oberhalb 10 μg/l, Natriumsulfit oberhalb 400 μg/l, Hydrazin oberhalb 90 μg/l. Die Tolidin-Ce^{3+}-Methode verhält sich gegenüber $Na_2S_2O_4$ und Fe^{2+} analog, sie wird aber bei Anwesenheit von 1500 μg Hydrazin noch nicht beeinflußt.

Die Brom-Differenzmethode.

Nach den verwendeten Chemikalien und der Reihenfolge ihrer Zugabe läßt sich die Brom-Differenzmethode wie folgt hinschreiben:

$$\left.\begin{array}{ll} (A + c) & \text{Wasser} + Br_2 \xrightarrow{10'\ \text{Standzeit}} Mn^{2+} - NaOH \xrightarrow{\text{Absetzzeit}} \\ & \qquad + H_3PO_4 + \text{Tolidin} \\ (B) & \text{Wasser} + Br_2 \xrightarrow{10'\ \text{Standzeit}} + H_3PO_4 + \text{Tolidin}^* \end{array}\right\} \ldots . \quad (1)$$

Der O_2-Gehalt des Wassers entspricht der Differenz A—B. (A) wird nicht direkt gemessen, sondern der O_2-Wert (A − c). Die Größe (A) entspricht dem in der Wasserprobe ursprünglich vorhandenen Sauerstoff plus dem O_2-Äquivalent des Restbroms, das nach der Oxydation des aktiven Reduktionsmittels noch für die Tolidinfärbung zur Verfügung steht. (c) ist eine Konstante, die der O_2-Menge gleich ist, die durch die Brom-, Mn^{2+}- und die NaOH-Lösung in die Probe (A + c) gelangt. (c) ist ein einmal zu bestimmender Wert, der dann stets von der gemessenen Summe (A + c) abzuziehen ist, um (A) zu erhalten. In der (A + c) gleich großen Probe (B) wird nur das O_2-Äquivalent des Restbroms bestimmt. Die Differenz zwischen (A) und (B) muß dann einer Tolidinfärbung entsprechen, die den wahren O_2-Gehalt des Wassers angibt. Dies

* Ein Mn^{2+}-Zusatz wie in (A + c) ist in (B) nicht unbedingt notwendig.

ist immer dann der Fall, wenn das Oxydationsmittel (hier Brom-Wasser) das aktive Reduktionsmittel in den Wasserproben (A + c) und (B) vollständig oxydiert und wenn das Restoxydationsmittel in (A + c) im weiteren Verlauf der Methode (A + c) nicht die Fähigkeit verliert, seinen Oxydationswert quantitativ auf das Tolidin zu übertragen. Von den Oxydationsmitteln Mangan (VII)[6], Mangan (III)[7], Cer (IV)[5], J, Br und Cl erfüllen nach unseren umfangreichen variierten Untersuchungen nur Brom und Chlor diese Bedingungen.

In der Brom-Differenzierungsmethode[1] kann anstelle von Mn^{2+} auch das Ce^{3+} zugegeben werden. In diesem Falle muß die Phosphorsäure durch Schwefelsäure ersetzt werden. Die Verwendung von Ce^{3+} ist bei hohen O_2-Konzentrationen vorteilhaft, da größere Mengen des oxydierten Mn^{2+} sich schwer in der üblichen Säuremenge lösen. Die Säure- und Mn^{2+}-Zugabe müßte in diesem Fall erhöht werden.

Die Brom-Differenzierungsmethode ist für alle im Wasser möglichen O_2-Konzentrationen anwendbar. Die zugesetzten Chemikalien sind jeweils dem O_2-Gehalt und dem Gehalt an aktiven Reduktionsmitteln entsprechend zu bemessen. Diese Methode hat sich bei Anwesenheit von $Na_2S_2O_4$, Na_2SO_3, N_2H_4, im Wasser enthaltenen natürlichen organischen Substanzen und einigen dem Wasser zugesetzten organischen Substanzen bewährt.

Die Höhe des Gehaltes an Restbrom bei der Analyse und die im Wasser vorhandene O_2-Menge bestimmen wesentlich die Genauigkeit der Differenzmethode. Die Größe der Fehler läßt sich somit allgemein nicht angeben. Sie muß jeweils vom Experimentator abgeschätzt bzw. experimentell bestimmt werden.

Photometer. Das bei unseren Versuchen verwendete lichtelektrische Photometer war die Type Modell 2 mit dem Multiflexgalvanometer MG 1 der Firma Dr. Lange. Bei der O_2-Bestimmung verwendeten wir Filter BG 12 (dunkelblau). Das Galvanometer wurde so eingestellt, daß eine neutrale 2%ige K_2CrO_4-Lösung für den empfindlichsten Bereich des Galvanometers einen Ausschlag von 100 Skalenteilen ergab. Die Nullstellung wurde durch 2 Küvetten mit dem noch nicht mit Tolidin angefärbten Probewasser eingestellt. Als Beleuchtung diente eine 4 Volt-Glühfadenlampe.

Verwendete Lösungen.

Br_2-Lösung: Man verdünnt 20 g NaBr + 3 g $KBrO_3$ + 25 ml Salzsäure (1,125) auf 1000 ml. (Diese Lösung wurde bei den geringen O_2-Gehalten auf das 100fache verdünnt, und zwar mit einer auf 1:9 verdünnten konzentrierten Salzsäure.) Gesättigte $MnCl_2$-Lösung; 50%ige NaOH-Lösung; 85%ige H_3PO_4-Lösung. Tolidin-Lösung: 0,2 g o-Tolidin werden in 2 ml n Salzsäure gelöst, die Lösung wird auf 100 ml mit destilliertem Wasser aufgefüllt. H_2SO_4-Lösung: 1:1. $CeCl_3$-Lösung (nach Schumann): Man löst 120 g $CeCl_3 \cdot 7\,H_2O$ in 100 ml Wasser. Hinzu kommen 3 ml konzentrierte Salzsäure und 5 ml 3%iges Wasserstoffperoxyd. Die Lösung wird 10 min gekocht und dann abkühlen gelassen. Sie darf Tolidin nicht färben.

Arbeitsvorschrift.

(A + c)-Bestimmung. Die Probe wird wie üblich entnommen. Man kann O_2-Flaschen von 100 ml Inhalt verwenden. Das Volumen der Flaschen muß für die

(A + c)- und (B)-Bestimmung gleich sein. Diese Flaschen werden bei der Probenahme z. B. in ein 800 ml-Becherglas gestellt. Beim Probenehmen läuft zuerst die O_2-Flasche über und schließlich das Becherglas. Ist die O_2-Flasche lange genug übergelaufen, dann nimmt man den Probewasserzufluß aus der O_2-Flasche heraus, steckt ihn in das Becherglas und läßt dieses allein weiter überlaufen. Diese Prozedur hat den Vorteil, daß über dem Wasser in der Probeflasche ein Wasser steht, das den gleichen O_2-Gehalt hat wie das in der Probeflasche.

Durch die überstehende Wasserschicht hindurch werden mit einer Mikropipette z. B. 0,2 ml einer Bromlösung in die O_2-Flasche gegeben. Die Pipettenspitze reicht dabei vorteilhaft bis etwa $^1/_3$ der Flaschenhöhe in diese hinein. Nach der Br_2-Zugabe wird die O_2-Flasche verschlossen, aus dem Becherglas herausgenommen, gut umgeschwenkt und wieder hineingesetzt. Nach 10 min Stehen im Becherglas, in das weiter das Wasser einfließt und überläuft, wird der Stopfen der O_2-Flasche unter Wasser abgenommen, 0,1 ml Mn^{2+}-Lösung und 0,2 ml NaOH-Lösung werden mit der Pipette zugegeben. Die O_2-Flasche wird unter Wasser verschlossen, herausgenommen und umgeschwenkt und in ein mit dem gleichen Wasser gefülltes Gefäß gestellt.

Hat sich der Niederschlag gut abgesetzt, drückt man 10 ml der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit mit CO_2 aus der Flasche, gibt unter CO_2-Atmosphäre 1,5 ml H_3PO_4 (umschütteln) und 1 ml Tolidinlösung zu und füllt die Flasche mit Wasser auf. Nun kann die Färbung mit dem lichtelektrischen Photometer gemessen und aus einer Eichkurve das Sauerstoffäquivalent der Färbung bestimmt werden.

Wird das Sauerstoffäquivalent der Färbung unter Benutzung einer geeichten Vergleichslösung mit dem Auge bestimmt, dann ist es vorteilhafter, die überstehende Flüssigkeit bis auf 40 ml mit CO_2 abzudrücken, um in der Probe eine stärkere Färbung zu erzielen. Die abgedrückten Flüssigkeitsmengen müssen bei dem Farbvergleich berücksichtigt werden. Soll diese Berücksichtigung vermieden werden, dann muß das gesamte Flüssigkeitsvolumen mit H_3PO_4 versetzt werden (kein Abdrücken mit CO_2 vornehmen).

(B)-Bestimmung. Es wird anfänglich genau so verfahren wie bei der Probe (A + c). Nach der Brom-Zugabe wird eine Standzeit von 10 min innegehalten. Dann drückt man 10 ml Flüssigkeit mit CO_2 ab, versetzt in der Flasche mit 1,5 ml H_3PO_4-Lösung, 0,1 ml Mn^{2+}-Lösung (umschütteln) und 1 ml Tolidinlösung. Die Flasche wird mit Wasser aufgefüllt. Da die abgedrückten 10 ml diesmal im Gegensatz zu der (A + c)-Bestimmung oxydationsfähiges Brom enthalten, muß der abgedrückte Anteil dem gemessenen Wert zugerechnet werden.

Anmerkung. Die Brompipetten müssen nach der Bromzugabe äußerlich mit einem sauberen Lappen oder Filterpapier abgewischt werden, damit durch das Wiedereintauchen in die Br_2-Lösung deren Oxydationswert nicht verändert wird. Wegen der leichten Veränderlichkeit des Oxydationswertes der Bromlösungen müssen die (A + c)- und (B)-Bestimmungen gleichzeitig oder kurz hintereinander ausgeführt werden.

Die Bromlösungen in neutralem Wasser zeigen während einer Standzeit von 15 min in gefüllten und verschlossenen Flaschen keine Abnahme ihres Oxydationswertes gegenüber Tolidin. In schwach sauren Lösungen ist die Abnahme sehr gering. In alkalischen Lösungen dagegen sehr hoch. Aus diesem Grunde ist es zweckmäßig, eine saure Bromlösung dem Probewasser zuzugeben, denn dann wird auch eine ursprünglich schwach alkalische Probe leicht sauer (p_H etwa 3). Da eine geringe Abnahme trotzdem vorhanden ist, müssen die Standzeiten in der (A + c)- und (B)-Bestimmung gleich sein. Im allgemeinen wird man sie so kurz wie möglich nehmen. Bei unseren Versuchen waren 10 min gerade ausreichend. Diese Zeit muß aber unter Umständen verlängert werden.

Berücksichtigung des durch die Chemikalienzugabe bei der (A + c)-Bestimmung eingeschleppten Sauerstoffes.

Der von den Reagenzien eingeschleppte Sauerstoff ist nachstehend auf 1 l Probewasser bezogen:

0,1 ml $MnCl_2$-Lösung	entsprechen	1,4 μg O_2/l	Probewasser
0,2 ml NaOH-	„	„ 2,0 μg O_2/l	„
0,2 ml Br_2-	„	„ 16,0 μg O_2/l	„
0,2 ml $CeCl_3$-	„	„ 2,3 μg O_2/l	„

Bei Verwendung anderer Mengen an Chemikalienlösungen müssen entsprechende O_2-Mengen berücksichtigt werden. Obige Werte gelten für Probeabnahmeflaschen von ungefähr 100 ml Inhalt. Werden Flaschen mit 120 ml Inhalt verwendet, dann sind die obigen Zahlen mit dem Faktor 0,8 zu multiplizieren.

Bestimmung des O_2-Wertes der Tolidinfärbung.

Die früher von den Verfassern aufgestellte Eichkurve unter Verwendung von mit Luft oxydiertem $Mn(OH)_2$ führte zwar zu richtigen O_2-Angaben, doch ist dieses Verfahren umständlich. Bequemer ist nach Schumann die Verwendung von Ce^{4+}. Wir erhielten mit Ce^{4+} die in Tab. 1 angegebenen Eichwerte, die mit den von uns früher angegebenen praktisch übereinstimmten.

Tabelle 1.

μg/l O_2	ml K_2CrO_4-Standardlösung auf 100 ml aufzufüllen
5	0,7
10	1,4
15	2,2
20	3,0
25	3,5
30	4,2
40	5,5
50	6,55
60	7,75
70	8,6
80	9,5
90	10,3
100	11,5

K_2CrO_4-Standardlösung.
Man löst 1600 mg K_2CrO_4 in 1 l n Schwefelsäure.

Tabelle 2.

ml K_2CrO_4-Standardlösung auf 100 ml aufzufüllen	Zugehörige Menge ml Cu^{2+}-Standardlösung
0,7	0,7
1,4	1,2
2,2	1,6
3,0	1,8
3,5	1,9
4,2	2,0
5,5	2,0

Cu^{2+}-Standardlösung.
Man füllt 3,75 g $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ + 2,5 ml konzentrierte H_2SO_4 mit Wasser auf 250 ml.

Wird der Farbvergleich mit dem Auge vorgenommen, dann muß zur Erzielung des Tolidinfarbtones zu der K_2CrO_4-Lösung noch Kupfersulfat zugegeben werden. Tab. 2 gibt die Mengen Kupfersulfat an, die einer bestimmten K_2CrO_4-Lösung zugegeben werden müssen.

Herstellung der Ce^{4+}-Lösung (nach Schumann). Man stellt durch Verdünnen von 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung mit n Schwefelsäure eine n/8000 Cer(IV)-Lösung her und füllt 1 ml dieser Lösung mit Wasser auf 100 ml auf. 1 ml dieser Lösung entspricht 10 μg/l O_2. Diese entsprechen wieder 1,4 ml K_2CrO_4-Standardlösung auf 100 ml aufgefüllt.

1 ml der n/8000 Ce^{4+}-Lösung auf 40 ml aufgefüllt entspricht 25 μg l O_2 (bei Auffüllen der 100 ml Probewasser nach Analysendurchführung auf 100 ml). Bei Auffüllen der Analyse auf 40 ml entspricht 1 ml der n 8000 Ce^{4+}-Lösung auf 40 ml aufgefüllt nur 10 μg/l O^2.

Die Eichwerte der Tab. 1 sind direkt anwendbar, wenn die O_2-Bestimmung in 100 ml-Flaschen ausgeführt wurde und die Anfärbung mit Tolidin in 100 ml vorgenommen wurde. Man erhält dann direkt μg O_2/l Probewasser.

Wird der Farbvergleich mit dem Auge vorgenommen, dann ist es bei geringen O_2-Gehalten üblich, die bei der Analyse über dem Niederschlag stehende Lösung auf 40 ml mit CO_2 abzudrücken (einschließlich der zugegebenen Lösungen). In diesem Falle muß bei Verwendung obiger Eichwerte das Resultat durch 2,5 dividiert werden. Es entspricht dann 1 ml n/8000 Ce^{4+}-Sulfatlösung auf 100 ml aufgefüllt 4 μg/l O_2.

Beispiele zu der Brom-Differenzmethode.

O_2-Bestimmung im Kesselspeisewasser bei Gegenwart des aktiven Reduktionsmittels Na_2SO_3.

In 1 l des auf O_2 zu untersuchenden Wassers waren 600 μg l Na_2SO_3 enthalten. (Mit der Pipette in die Probeflasche hineingegeben. Bei der praktischen Anwendung der Brom-Differenzmethode ist das Reduktionsmittel in dem zu untersuchenden Wasser enthalten. In diesem Falle gelangt auch zusätzlich durch die fehlende Zugabe der Lösung des Reduktionsmittels kein Sauerstoff in die Probe, der wieder abgezogen werden müßte.)

Zur Oxydation des Reduktionsmittels wurden 0,2 ml der Bromlösung hinzugegeben, deren O_2-Äquivalent 99 μg/l entsprach.

Es wurde gemessen:	(A + c)	= 49 μg/l O_2		
	(B)	= 18 „ „		
	(c)	= 12 „ „	durch die zugegebene Bromlösung	
		+ 5 „ „	durch die zugegebene Na_2SO_3-Lösung	
		+ 1,9 „ „	durch die zugegebene Ce^{3+}-Lösung	
		+ 1,6 „ „	durch die zugegebene NaOH-Lösung	
	(c)	= 20 μg/l O_2		
Es ist demnach	A + 20	= 49 μg/l O_2		
	A	= 29 „ „		

Der wahre O_2-Gehalt des Kesselspeisewassers ergibt sich zu:

$$A - B = 29 - 18 = 11\ \mu g/l\ O_2.$$

Der vor der Sulfitzugabe gemessene O_2-Gehalt desselben Wassers betrug 9 μg l. Die Übereinstimmung ist in diesem Falle und anderen Fällen befriedigend.

Anmerkung. Der O_2-Gehalt der verdünnten Bromlösung wurde gleich dem O_2-Gehalt des Verdünnungsmittels gesetzt. Die Temperatur der verdünnten Bromlösung ist zu beachten, da ihr O_2-Gehalt temperaturabhängig ist.

O_2-Bestimmung in einem Turbinenkondensat bei Gegenwart des aktiven Reduktionsmittels Na_2SO_3.

In diesem Beispiel wurde die Bromlösung nicht aus Bromid-Bromat hergestellt, sondern durch Lösen von Brom in Wasser. Außerdem wurde in der Brom-Differenzmethode nicht Ce^{3+} und H_2SO_4, sondern Mn^{2+} und H_3PO_4 verwendet. Im Probewasser waren 900 µg/l Na_2SO_3 enthalten. Das zugegebene Brom hatte das O_2-Äquivalent von 110 µg/l. Der Sauerstoffgehalt ergab sich zu

$$A - B = 29\ \mu g/l.$$

Der vor der Sulfitzugabe in demselben Wasser gemessene Sauerstoff betrug ebenfalls 29 µg/l. Diese ganz genaue Übereinstimmung ist zufällig.

O_2-Bestimmung in einem städtischen Trinkwasser bei Gegenwart des aktiven Reduktionsmittels Na_2SO_3, ohne Berücksichtigung des c-Wertes.

Der Na_2SO_3-Gehalt des Leitungswassers betrug 50 mg/l. Der c-Wert wurde gleich Null gesetzt, da er bei den hohen O_2-Gehalten nicht ins Gewicht fällt. Der O_2-Gehalt des Leitungswassers betrug vor der Na_2SO_3-Zugabe 7,8 mg/l. Es wurden erhalten:

$$A = 9{,}7\ \text{mg/l } O_2$$
$$B = 1{,}95\ \text{mg/l } O_2.$$

Der O_2-Gehalt berechnet sich unter den genannten vereinfachenden Bedingungen zu:

$$A - B = 7{,}75\ \text{mg/l } O_2.$$

Die Übereinstimmung liegt innerhalb der Fehlergrenzen. Bei dieser Bestimmung wurde Ce^{3+} anstelle von Mn^{2+} wegen der schlechten Löslichkeit des oxydierten Mn^{2+} in Säuren verwendet.

Diese ausgewählten Beispiele zeigen die Anwendungsmöglichkeiten der Brom-Differenzmethode. In der gleichen Weise wie die O_2-Bestimmungen bei Gegenwart von aktivem Na_2SO_3 durchgeführt werden, geschah es bei Gegenwart von $Na_2S_2O_4$ und N_2H_4. Die Versuche hatten das gleiche positive Ergebnis. Weiter sei vermerkt, daß die Reduktionsmittel unter den Bedingungen in der O_2-Bestimmungsflasche nicht nachweisbar mit dem molekularen Sauerstoff vor der Chemikalienzugabe reagierten.

Literatur.

[1] Mc Crumb, F. R., u. W. R. Kenny: J. Amer. Water Works Assoc. **21**, 400 (1929). — [2] Zimmermann, M.: Mitt. Vereinig. Großkesselbesitzer **6**, 35 (1949). — [3] Wickert, K.: Werkstoffe u. Korrosion **2**, 209 (1951). — [4] Wickert, K., u. E. Ipach: Vom Wasser XVIII, 326 (1950/51). — [5] Schumann: Mitteilung aus dem Speisewasserausschuß des V. G. B. 1952. — [6] Töller, W.: Mitt. Vereinig. Großkesselbesitzer **16**, 416 (1951). — [7] Freier, R.: Chemiker-Ztg. **76**, 844 (1952).

Dr. K. Wickert, Bewag-A.G., Berlin-Spandau, Otternbuchtstraße.

Aus dem chemischen Laboratorium der Firma Zeiss Ikon A.G., Goerzwerk, Berlin-Friedenau (West-Berlin).

Über die colorimetrische Bestimmung von aktivem Chlor in entkeimtem Wasser.

Von

G. Lipps und **P. Gaertner.**

(Eingegangen am 8. Mai 1953.)

Die Chlorbestimmung in Wasser erfolgt meist mit o-Tolidin, das zuerst von Ellms u. Hauser[1] empfohlen wurde. Später wies Kolthoff[2] auf die Möglichkeit hin, freies Chlor mit einer salzsauren Lösung von Dimethylparaphenylendiamin zu bestimmen.

Wir möchten kurz vom neuesten Stand der Entwicklung beider Methoden berichten und eigene Resultate mitteilen.

1. *o-Tolidin-Methode.* Nach dem amerikanischen Einheitsverfahren wendet man jetzt größere Mengen von o-Tolidin an (1 mg auf 1—10 μg Chlor) und arbeitet saurer (p_H 0,3—1,3 für die Mischung von Prüfwasser mit dem Reagens) als in der deutschen Vorschrift. Der gelbgrüne Farbton folgt nun dem Beerschen Absorptionsgesetz. Dies bedeutet, daß in Keilcolorimetern nun ein Farbkeil mit linear verlaufendem Anstieg anstelle der Farbstufen bzw. anstelle von Vergleichslösungen angewendet werden kann. Man vermeidet die Schätzung von Zwischenwerten bei Farbstufen und hat den Vorteil einer lückenlosen und raschen Ablesung aller Chlorwerte an der stufenlosen Skala.

Zur Herstellung der Tolidinlösung bringt man 425 ml destilliertes Wasser zum Kochen, gibt 75,5 ml reine Salzsäure (D 1.19) zu und löst in der Wärme 0,5 g Orthotolidinbase. Nach dem Abkühlen füllt man mit destilliertem Wasser auf 500 ml auf. Für 40 ml Prüfwasser verwendet man 2 ml Reagenslösung. Man arbeitet bei einer Maximaltemperatur von 20° C; die Ablesung erfolgt 3—5 min nach der Zugabe der Reagenslösung.

2. *Phenylendiamin-Methode.* Nach Kolthoff entwickelt Dimethyl-p-phenylendiamin in salzsaurer Lösung den roten Farbton am günstigsten, wenn das Wasser auf p_H 2,6—3,4 kommt. Das von ihm angegebene Reagens hat folgende Zusammensetzung: 0,4 g des salzsauren Salzes werden in 100 ml 7,4%iger Salzsäure gelöst*. Auf 100 ml der Wasserprobe kommen 0,4 ml Reagenslösung. Die Kontaktzeit bis zur Ablesung beträgt 1—2 min (18° C).

Wir haben gefunden, daß man durch Vermehrung des Salzes auf 2% und Verminderung der HCl-Konzentration auf 5—6% die Farbentwicklung noch verbessern kann. Auf 100 ml Wasser werden 0,4 ml Reagens

* Von anderer Seite wurde 13%ige Salzsäure vorgeschlagen.

angewandt. Zur Begründung unserer Rezeptänderung sollen die folgenden Versuchsergebnisse dienen. Es wurden 6 Reagenslösungen mit verschiedenem Gehalt an Phenylendiamin (Abk.: Phen.) und Salzsäure hergestellt (K 1 –K 6), ferner Chlorwasser aus destilliertem Wasser mit Zusatz von Chlorstammlösung für den Bereich 0,1—0,9 mg Chlor im Liter.

Übersicht:

K 1	2% Phen. 13,0% HCl	K 4	0,4% Phen. 13,0% HCl
K 2	2% Phen. 7,4% HCl	K 5	0,4% Phen. 7,4% HCl
K 3	2% Phen. 4,5% HCl	K 6	0,4% Phen. 4,5% HCl.

Am Anfang und Ende der Tab. 1 steht eine Kontrolle des Chlorwassers mit der Tolidinmethode. Beide Farbreaktionen wurden im Zeiss Ikon Chlorometer mit Farbkeilen gemessen. Die Zahlen der Tabelle bedeuten mg Chlor im Liter Wasser. In der ersten Spalte steht die Kontaktzeit vom Reagens mit Chlorwasser bis zur Ablesung.

Tabelle 1.

min	Tolid.	K 1	K 2	K 3	K 4	K 5	K 6	Tolid.	Temp.
1	—	0,45	0,53	0,57	0,17	0,22	0,25	—	16° C
2	—	0,55	0,55	0,57	0,24	0,27	0,30	—	16° C
3	0,55	0,55	0,55	0,57	0,25	0,33	0,35	0,55	17° C
5	0,55	0,55	—	0,57	0,23	0,35	0,40	0,55	17° C
1	—	0,50	0,50	0,47	0,25	0,25	0,30	—	16° C
2	—	0,53	0,50	0,50	0,27	0,33	0,37	—	16° C
3	0,60	0,57	0,53	0,53	0,27	0,36	0,42	0,55	17° C
5	0,60	0,57	0,55	0,53	0,23	0,37	0,42	0,57	17° C
1	—	0,77	0,80	0,80	0,40	0,58	0,60	—	15° C
2	—	0,77	0,80	0,80	0,25	0,50	0,57		15° C
3	0,80	—	—	—	—		—	0,77	16° C
5	0,80	—	—	—	—		—	0,80	16° C

Tabelle 2. *Der* p_H*-Wert der Wasserproben vor und nach dem Reagenszusatz.*

Wasser	ohne Chlorreagens	nach Reagenszusatz K 1 13,0% HCl	K 2 7,4% HCl	K 3 4,5% HCl
Trinkwasser	7,3 7,4	2,0	2,3	2,7
destill. Wasser	5,8—6,0	1,9	2,2	2,5

Man kommt also mit 7,4%- und 13%iger Salzsäure im p_H-Wert zu tief, und dies wirkt sich besonders bei K 4 und K 5 mit 0,4%iger Lösung von Phenylendiamin ungünstig auf die Farbentwicklung aus. Aus Tab. 1 und 2 erkennt man, daß hier eine Reagenslösung mit 2% Dimethyl-p-phenylendiamin in 4,5%iger Salzsäure am günstigsten ist (Lösung K 3).

Diese wird in der folgenden Tab. 3 verglichen mit o-Tolidin bezüglich Chlorwert und Farbkonstanz in der normalen Ablesezeit und über die normale Zeit hinaus. Das Ergebnis der Tab. 1 und 3 ist: Tolidin und Phenylendiamin geben das gleiche Chlorresultat. Der Farbton der Chlorometerkeile stimmt bei Tages- und bei Kunstlicht sehr gut mit der Reaktionslösung überein. Erst 6 min nach der Ablesezeit bekommt die rote Phenylendiaminfarbe einen Blaustich, was Anlaß zu etwas höheren Ablesungen gibt. Das menschliche Auge hat für die rote Farbreaktion eine etwas bessere Kontrastempfindlichkeit als für den gelbgrünen Farbton der Tolidinreaktion. Sie liegt im Bereich von 0,01 mg-Skalenwerten am Keilanfang bis etwa 0,03 mg am Keilende.

Tabelle 3.

Gruppe	Minuten	2	3	5	8	12
a)	Tolidin	—	0,12	0,13	0,13	0,13 mg Cl_2
	Farbe.	—	gut	gut	gut	gut
	Phenylen (K3) .	0,13	0,13	0,15	0,16	0,17 mg Cl_2
	Farbe.	gut	gut	gut	fast gut	fast gut
b)	Tolidin	—	0,95	0,95	0,95	0,95 mg Cl_2
	Farbe.	—	gut	gut	gut	gut
	Phenylen (K3) .	0,90	0,90	0,90	0,90	0,95 mg Cl_2
	Farbe.	gut	gut	gut	fast gut	fast gut

Tabelle 4. *Extremversuch mit verlängerter Kontaktzeit von Chlorwasser (p_H 6) mit 0,1%igem Tolidin und 2%igem Phenylendiamin.*

Minuten	Tolidin in 5,6% HCl	Phenylendiamin in 13% HCl (K 1)	7,4 % HCl (K 2)	4,5% HCl (K 3)
2	—	0,75	0,75	0,75 mg Cl_2
5	0,85	—	—	—
15	0,85	0,55	0,85	0,88 mg Cl_2
30	0,90	0,33	0,75	0,90 mg Cl_2
—	p_H 1,10	p_H 1,9	p_H 2,2	p_H 2,6 (18°).

Die Chlorbestimmung mit Dimethyl-p-phenylendiamin wird wesentlich verbessert, wenn man von der üblichen Konzentration 0,4% auf 2% Phenylendiamin heraufgeht und gleichzeitig die Salzsäure auf etwa 5 bis 6% vermindert, um in dem günstigsten p_H-Bereich 2,6—3,4 bei der Farbentwicklung zu bleiben.

Literatur.

[1] Ellms, J. W., u. S. J. Hauser: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **5**, 915 (1913); **6**, 553 (1914); vgl. diese Z. **61**, 196 (1922). — [2] Kolthoff, I. M.: Chem. Weekbl. **23**, 203 (1926); vgl. diese Z. **88**, 97 (1932); **107**, 4 (1936).

Dr. G. Lipps, Berlin-Zehlendorf, Schottmüllerstr. 111.

Aus der Staatl. Landw. Versuchs- und Forschungsanstalt
Augustenberg in Baden.

Abänderung der Eisencitratmethode zur Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure im Thomasphosphat, Abänderung der Fällungsweise von wasserlöslicher Phosphorsäure im Superphosphat und in Mischdüngern mit Superphosphat.

Von
W. Lepper.

(Eingegangen am 7. Mai 1953.)

Nachfolgende Vorschläge zur Abänderung der bekannten Methoden für die Bestimmung der Phosphorsäure im Thomasphosphat, im Superphosphat und in Mischdüngern mit Superphosphat haben das Ziel, den Ammoniakgehalt der Lösung beim Ausfällen des Magnesiumammoniumphosphates herabzusetzen. Wird das „Ausschütteln" des Niederschlages in einem geschlossenen Gefäß vorgenommen, so ist der Ammoniakgehalt der Laboratoriumsluft zwar stark vermindert, die Belästigung durch den verhältnismäßig hohen Ammoniakgehalt der Lösung läßt sich beim Weiterarbeiten jedoch nicht ausschalten. Bei den hier vorgeschlagenen Arbeitsweisen ist freies Ammoniak in weit geringerer Menge vorhanden, die Zeit des „Ausrührens" ist gekürzt und bei dem Überspritzen und dem Auswaschen des Niederschlages wird eine stark verdünnte Ammoniaklösung benutzt.

Bei den üblichen Methoden zur Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure im Thomasphosphat, der wasserlöslichen Phosphorsäure im Superphosphat und in Mischdüngern mit Superphosphat sind beim Ausfällen des Phosphatniederschlages je Bestimmung etwa 2,76 g Stickstoff als freies Ammoniak vorhanden, der Niederschlag wird $^1/_2$ Std „ausgerührt" und mit 2%igem Ammoniak in den Tiegel gebracht. Nach den hier beschriebenen Abänderungen sind beim Ausfällen des Phosphatniederschlages je Bestimmung etwa 0,5 g Stickstoff als freies Ammoniak vorhanden, der Niederschlag aus Lösungen von Thomasphosphat wird $^1/_4$ Std und von Superphosphat und von Mischdüngern mit Superphosphat 10 min „ausgerührt". Der Niederschlag wird mit 0,2%igem Ammoniak in den Tiegel gespritzt.

Die Werte für Phosphorsäure fallen in Lösungen der oben genannten Düngemittel nach den üblichen Bestimmungen im Durchschnitt und im Vergleich zur Methode nach N. von Lorenz[1] zu hoch aus. Die Gewichts-

erhöhung des Magnesiumpyrophosphates ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Auch nach den folgenden Vorschlägen sind die Phosphorsäurewerte höher als die Werte nach der Methode von N. von Lorenz; die Unterschiede sind aber etwas kleiner als nach den üblichen Arbeitsweisen. Es besteht kein Zweifel, daß das Arbeiten in ammoniakhaltiger Luft eine Reizung der Schleimhäute in den Atmungsorganen verursacht und diese zu einer Dauerschädigung führen kann[2]. Die Herabsetzung des Ammoniakgehaltes beim Ausfällen der Phosphorsäure wird also besonders aus gesundheitlichen Gründen vorgeschlagen.

A. Abänderung der Methode zur Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure im Thomasphosphat.

Das jetzt gebräuchliche Verfahren zur Bestimmung dieser Phosphorsäure ist auf Grund der Untersuchungen von M. Popp[3] sowie von M. Popp, J. Contzen, H. Hofer u. H. Mentz[4] zur allgemeinen Anwendung gekommen. Der schädliche Einfluß der löslichen Kieselsäure wird nach einem Vorschlage von Mats Weibull[5] durch eine Eisenlösung unschädlich gemacht. Sulfide werden durch Zusatz von Wasserstoffperoxyd beseitigt[6]. M. Popp u. Mitarb. haben zahlenmäßig festgelegt, daß die lösliche Kieselsäure bei Anwesenheit einer ausreichenden Menge von gelöstem Eisen auf das Ergebnis nicht störend wirkt. Die Genannten haben neben anderen Untersuchungen über diese Frage schon angegeben, daß das „Ausrühren" des Niederschlages während $^1/_4$ Std genügt. Nur der Sicherheit der Ergebnisse wegen ist in der Arbeitsvorschrift ein Ausrühren während ½ Std festgelegt worden.

Nachstehend ist die von mir vorgeschlagene Abänderung der Arbeitsweise von Popp u. Mitarb. beschrieben.

Arbeitsweise.

1. Die Eisencitratlösung enthält je Liter 100 g Citronensäure, 10 g $FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$, 31,56 g Gesamt-N, davon 10 g N als freies Ammoniak.

Zur Bereitung der Lösung verwendet man zweckmäßig eine 50%ige Lösung von Citronensäure, deren Gehalt titrimetrisch bestimmt wird. Der N-Gehalt des Ammoniaks muß durch Destillation festgestellt werden. Der Verbrauch der Lösungen zum Herstellen der Eisencitratlösung wird aus den Gehaltszahlen berechnet. Das Herstellen der Lösung in größerer Menge erfolgt wie bei der Eisencitratlösung nach Popp. (Man läßt die Lösung von Citronensäure + Eisenchlorid aus einem Topftrichter, der durch einen Gummistopfen dicht auf der Mischflasche sitzt, unter Kühlen und öfterem Umschütteln langsam in die Ammoniakflüssigkeit fließen.) Zur Prüfung der Eisencitratlösung wird der N-Gehalt durch Destillation festgestellt.

2. Die Magnesiummischung enthält je Liter 60 g $MgCl_2 \cdot 6\ H_2O$ und 100 g NH_4Cl.

Prüfung der Lösung: Nach Zusatz von Ammoniak und nach dem Ausrühren darf kein Niederschlag entstehen.

Ausführung der Bestimmung:

Das Ausfällen der Phosphorsäure geschieht in üblicher Weise, es werden jedoch zu den 50 ml der citronensauren Lösung = 0,5 g Substanz (5 g/500 ml oder

2,5 g 250 ml) *50 ml der Eisencitratlösung*, 1 ml 3%ige Wasserstoffperoxydlösung und 25 ml der Magnesiummischung zugesetzt. Der Niederschlag wird *nur* 1/4 *Std ausgerührt* oder ausgeschüttelt.

Der Niederschlag wird mit *0,2%igem* Ammoniak in den Tiegel gebracht (entsprechende Verdünnung der Vorratslösung von Ammoniak) und als Magnesiumpyrophosphat gewogen.

In der folgenden Tab. 1 sind die Phosphorsäurewerte von Thomasphosphaten nach verschiedenen Arbeitsweisen zusammengestellt.

Tabelle 1.

Lfd. Nr.	a Übliche Methode %	b Übliche Methode, 1/4 Std gerührt %	c Vorschlag LEPPER %	Differenz c-a
1	11,45	11,51	11,35	—0,10
2	11,50	11,45	11,40	-0,10
3	11,68	11,60	11,59	—0,09
4	11,68	11,64	11,56	— 0,12
5	11,69	11,64	11,58	- 0,11
6	17,51	17,46	17,41	- 0,10
7	17,67	17,68	17,60	— 0,07
8	17,54	17,57	17,50	- 0,04
9	17,77	17,75	17,69	0,08
10	16,64	16,63	16,52	—0,12
	Mittel 14,51	14,49	14,42	0,09

Gegenüber den Werten nach der üblichen Eisencitratmethode sind die Werte nach der vorgeschlagenen Arbeitsweise im Mittel um 0,09% geringer. Nach unseren Erfahrungen liegen die Werte nach der üblichen Eisencitratmethode im Vergleich zu den Werten nach der Methode von LORENZ um etwa 0,25% zu hoch. S. GERICKE[7] führt an, daß in den Vergleichswerten nach der üblichen Eisencitratmethode und den Werten nach von LORENZ bei dem ersten Verfahren 0,18% Phosphorsäure mehr gefunden wird. Das Mehrgewicht soll teilweise durch Kieselsäure und einen beträchtlichen Anteil von Kalk bedingt sein. Dagegen hat P. LEDERLE[8] in einer Mischprobe von Magnesiumammoniumphosphat, die durch direktes Wägen nach seinen Angaben erhalten worden war, folgende Gehaltszahlen festgestellt: 15,65% MgO, *1,60% CaO*, 27,94% P_2O_5, 5,67% NH_3, 0% SiO_2, 50,53% H_2O.

B. Abänderung der Fällungsweise von wasserlöslicher Phosphorsäure im Superphosphat und in Mischdüngern mit Superphosphat.

Die Voraussetzung für die übliche Ammoniumcitratmethode und die Vorteile der Abänderung dieser Methode sind vorher schon beschrieben worden. Hier ist noch anzufügen, daß man beim Ausfällen der Phosphor-

säure aus Lösungen von Mischdüngern ein längeres Stehen vor dem Titrieren des Niederschlages für dessen vollständige Abscheidung als zweckmäßig erachtete.

Arbeitsweise.

1. Die Ammoniumcitratlösung enthält je Liter 100 g Citronensäure, 30 g Gesamt-N, davon 10 g N als freies Ammoniak.

Zur Bereitung der Lösung verwendet man zweckmäßig eine 50%ige Lösung von Citronensäure, deren Gehalt titrimetrisch bestimmt wird. Der N-Gehalt des Ammoniaks ist durch Destillation zu bestimmen. Der Verbrauch der Lösungen zum Herstellen der Ammoniumcitratlösung wird aus den Gehaltszahlen berechnet. Das Herstellen der Lösung geschieht wie bei der üblichen Ammoniumcitratlösung. (Man läßt die Citronensäurelösung aus einem Tropftrichter, der durch einen Gummistopfen dicht auf der Mischflasche sitzt, unter Kühlen und öfterem Umschütteln langsam in die Ammoniakflüssigkeit fließen.) Zur Prüfung der Ammoniumcitratlösung wird der N-Gehalt durch Destillation festgestellt.

2. Die Magnesiummischung enthält je Liter 60 g $MgCl_2 . 6\ H_2O$ und 100 g NH_4Cl.

Prüfung der Lösung: Nach Zusatz von Ammoniak und nach dem Ausrühren darf kein Niederschlag entstehen.

Ausführung der Bestimmung:

50 ml = 1 g Substanz der Ausschüttelung des Superphosphates (nach der Vorschrift = 10/500 ml) werden mit 50 ml Ammoniumcitratlösung versetzt, man gibt 25 ml Magnesiummischung zu und rührt *10 min* aus. Die Weiterbehandlung des Niederschlages erfolgt wie üblich, nur wird mit 0,2%igem Ammoniak ausgewaschen (entsprechende Verdünnung der Vorratslösung von Ammoniak). Der Niederschlag wird als Magnesiumpyrophosphat gewogen.

Tabelle 2.

Lfd.-Nr.	a Übliche Methode %	b Vorschlag Lepper %	Differenz b-a
1	18,68	18,56	—0,12
2	17,36	17,26	—0,10
3	12,55	12,44	—0,11
4	16,36	16,24	—0,12
5	19,98	19,84	—0,14
6	19,79	19,64	—0,15
7	18,07	17,96	—0,11
8	15,69	15,59	—0,10
9	16,34	16,20	—0,14
10	15,91	15,84	—0,07
	Mittel 17,07	16,96	—0,11

In der Tab. 2 sind die Phosphorsäuregehalte von Superphosphaten nach der üblichen Methode und nach dem Vorschlag zur Abänderung dieser Methode zusammengestellt. Die Tab. 3 enthält die Phosphorsäurewerte nach diesen beiden Verfahren aus Lösungen von Mischdüngern. Zum Vergleich wurden die Lösungen auch nach der üblichen Methode

gefällt, der Niederschlag wurde aber erst nach 5 Std filtriert. Bei weiteren Bestimmungen ist wie üblich gefällt, die „Rührzeit" jedoch auf $^1/_4$ Std abgekürzt worden.

Bei der üblichen Ammoniumcitratmethode fallen die Ergebnisse aus Lösungen von Düngemitteln bekanntlich zu hoch aus. Nach dem Abänderungsvorschlag sind die Werte im Mittel um 0,11% Phosphorsäure geringer als nach der üblichen Methode. Sie liegen trotzdem im Mittel noch etwas höher als die Werte nach von Lorenz.

Tabelle 3.

Laufende Nr.	Bezeichnung	a Übl. Fällg., $^1/_2$ Std gerührt %	b Übl. Fällg., $^1/_2$ Std gerührt, nach 5 Std filtriert %	c Übl. Fällg., $^1/_4$ Std gerührt %	d Vorschlag Lepper %	Differenz d - a
1	AS 9: 9	10,04	9,99	10,03	9,96	—0,08
2	AS 7:12	11,18	11,13	11,13	11,07	—0,11
3	AS 9: 9	9,31	9,23	9,26	9,19	—0,12
4	ASK 5:8:8	6,95	6,91	6,91	6,84	—0,11
5	ASK 8:8:8	9,39	9,34	9,37	9,33	—0,06
6	ASK 5:8:8	7,50	7,47	7,48	7,43	—0,07
7	ASK 5:8:8	7,65	7,58	7,62	7,58	—0,07
8	ASK 4:8:8	7,81	7,78	7,82	7,76	—0,05
9	ASK 4:8:8	7,70	7,68	7,69	7,61	—0,09
10	ASK 4:8:8	7,78	7,78	7,81	7,80	+0,02
	Mittel	8,53	8,49	8,51	8,46	—0,07

Im Mittel ist nach dem Abänderungsvorschlag 0,07% Phosphorsäure weniger als nach der üblichen Methode erhalten worden. Nach den weiteren Bestimmungen ist bei der üblichen Methode ein längeres Stehen des Niederschlages bis zum Filtrieren nicht nötig, auch kann hier die „Rührzeit" auf $^1/_4$ Std abgekürzt werden.

Zusammenfassung.

1. Für die üblichen Methoden zur Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure im Thomasphosphat, von wasserlöslicher Phosphorsäure im Superphosphat und in Mischdüngern mit Superphosphat werden Vorschläge zur Abänderung beschrieben. Diese haben den Zweck, den auf die Atmungsorgane schädlich wirkenden Ammoniakgehalt möglichst herabzusetzen.

Bei den üblichen Methoden sind beim Ausfällen des Phosphatniederschlages je Bestimmung etwa 2,76 g Stickstoff als freies Ammoniak vorhanden, der Niederschlag wird mit 2%igem Ammoniak in den Tiegel gebracht. Die „Rührzeit" beträgt $^1/_2$ Std. Die entsprechenden Zahlen bei

den Abänderungen sind: 0,5 g Stickstoff, 0,2%iges Ammoniak, die „Rührzeit" beträgt bei Thomasphosphat $^1/_4$ Std, bei Superphosphat und bei Mischdüngern mit Superphosphat 10 min.

2. Die Phosphorsäurewerte nach den üblichen Methoden aus Lösungen von Düngemitteln fallen im Vergleich zu den Werten nach N. von Lorenz bekanntlich zu hoch aus. Nach den Vorschlägen zur Abänderung sind die Werte um etwa 0,10% geringer als nach den üblichen Methoden. Sie sind im Durchschnitt jedoch immer noch höher als die Vergleichswerte nach von Lorenz.

3. Nach den ermittelten Werten ist bei Mischdüngern zum vollständigen Ausfällen des Phosphatniederschlages ein längeres Stehen bis zum Filtrieren nicht nötig, auch kann die Rührzeit bei der üblichen Methode auf $^1/_4$ Std gekürzt werden.

Literatur.

[1] von Lorenz, N.: Landwirtsch. Versuchsstat. **55**, 183 (1901); vgl. diese Z. **46**, 192 (1907); siehe auch Neubauer, H., u. F. Lücker: diese Z. **51**, 161 (1912). — [2] Lewin, L.: „Gifte und Vergiftungen." 4. Ausg. d. Lehrbuches der Toxikologie, S. 142. Berlin: Verlag Georg Stilke 1929. — [3] Popp, M.: Chemiker-Ztg. **33**, 262 (1909); vgl. diese Z. **55**, 404 (1916). — [4] Popp, M., J. Contzen, H. Hofer u. H. Mentz: Landwirtsch. Versuchsstat. **79/80**, 229 (1913). — [5] Mats Weibull: Svensk kem. Tidskr. 1902; ref. Chemiker-Ztg., Repertorium **26**, 297, 355 (1902); vgl. diese Z. **55**, 405 (1916). — [6] Landwirtsch. Versuchsstat. **79/80**, 261 (1913). — [7] Gericke, S.: „Analytische Chemie der Düngemittel". Stuttgart: Verlag Ferdinand Enke 1949. — [8] Lederle, P.: Diese Z. **121**, 241 (1941). — [9] Landwirtsch. Versuchsstat. **89**, 341 (1917).

Dr. W. Lepper, Augustenberg, Post Grötzingen, Amt Karlsruhe.

Aus dem Institut für anorganisch-chemische Technologie
an der Technischen Hochschule Wien.

Eine neue Schnellmethode zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten und Kiesen.

Von
O. Horak.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 7. April 1953.)

Anläßlich der Durchführung von Untersuchungen über die Austreibbarkeit des Schwefels in Form von Schwefelwasserstoff aus hochzementithaltigen Eisensorten[1] ergab sich die Tatsache, daß der gesamte Schwefelinhalt von Pyriten durch Phosphorsäure in Gegenwart von metallischem Eisen bei Anwendung höherer Temperaturen als Schwefelwasserstoff austreibbar ist.

Diese Vorversuche zeigten, daß die quantitative Entbindung des Pyritschwefels auch bei verhältnismäßig kleinen Einwaagen (etwa 10 mg) große Mengen reinen Eisens und dementsprechend große Phosphorsäuremengen verbraucht; ferner ist der nach der Bestimmung im Entwicklungskolben verbleibende Rückstand nicht immer leicht auswaschbar. Es mußten daher Wege gesucht werden, die diese Nachteile vermeiden ließen.

Methoden, welche es gestatten, den Pyritschwefel quantitativ zu Schwefelwasserstoff, direkt ohne Bildung eines durch Säure zersetzbaren Sulfides als Zwischenprodukt, umzusetzen, sind kaum bekannt geworden. Hingegen wurden, besonders in letzter Zeit, einige Arbeiten veröffentlicht, welche die Bestimmung des Sulfat-Ions durch Überführung in Schwefelwasserstoff und Besimmung des letzteren zum Inhalt haben.

V. Auger u. M. Gabillon[2] haben für die Reduktion von Sulfat zu Schwefelwasserstoff die Jodwasserstoffsäure in phosphorsaurer Lösung vorgeschlagen. Als Reaktionstemperatur geben die beiden Autoren 80 bis 110° C an. Eine Variante dieser Methode[3] benutzt an Stelle von Jodwasserstoffsäure Zinn(II)-chlorid, wobei der größte Teil des Sulfatschwefels als Schwefelwasserstoff, ein kleiner als Schwefeldioxyd entweicht. I. St. Lorant[4] verwendete zur Reduktion ein Gemisch von Jodwasserstoffsäure und Ameisensäure unter Zusatz von einer geringen Menge rotem Phosphor. An Stelle des roten Phosphors hat H. Roth[5] Kaliumhypophosphit im Reduktionsgemisch benutzt. Letzteres Verfahren wurde zur Bestimmung des Sulfatschwefels in Gläsern[6] vorgeschlagen, wobei statt des Kaliumsalzes die reine unterphosphorige Säure Anwendung fand.

Nach Abschluß der experimentellen Arbeiten gelangte dem Verfasser noch eine Arbeit[7] zur Kenntnis, welche den qualitativen Nachweis von Schwefel in anorganischen Verbindungen (einschließlich Barium- und Bleisulfat) durch Reduktion mittels eines Gemisches von Chlorwasserstoff-, Jodwasserstoff- und unterphosphoriger Säure beschreibt.

a) Prinzip der Methode.

Ausgehend von den Vorversuchen wurde nun das vorliegende Verfahren entwickelt, welches darauf beruht, daß der Pyritschwefel mittels eines Gemisches von unterphosphoriger Säure und Phosphorsäure zu Schwefelwasserstoff reduziert wird und dieser aus der Säurelösung ausgetrieben und bestimmt wird. Da die unterphosphorige Säure bei etwa 210° C zu Phosphorsäure und selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff in recht heftig ablaufender Reaktion zerfällt, ist ihre alleinige Verwendung als Reagens von vornherein ausgeschlossen. Dazu kommt, daß nach den Vorversuchen mit Phosphorsäure und ferrum reductum zur vollständigen Austreibung des Schwefels höhere Temperaturen als

210° C, nämlich 320—340° C, erforderlich sind. Aus diesen Gründen wählte man Säuregemische mit Phosphorsäure als Hauptbestandteil. Ein Verhältnis von 2½ Teilen Phosphorsäure mit 1 Teil unterphosphoriger Säure erwies sich als am besten geeignet. Versuche, die Phosphorsäure durch andere Säuren, z. B. durch Salzsäure oder, was wegen des unzersetzten Siedens geeigneter erschien, durch Bromwasserstoffsäure, zu ersetzen, scheiterten.

Der unter den angedeuteten Bedingungen in Form von Schwefelwasserstoff anfallende Schwefel wurde nun in Cadmiumacetatlösung absorbiert und nach der Methode von Reinhardt[8] mit Jodid-Jodatlösung bestimmt. Da beim Erhitzen des Gemisches von unterphosphoriger Säure und Phosphorsäure sehr beträchtliche Mengen von Phosphorwasserstoff entstehen und letzterer Jod verbraucht, ist es notwendig, die Cadmiumacetatlösung vor der Sulfidbestimmung im Kohlendioxydstrom auszukochen, um sämtlichen Phosphorwasserstoff zu entfernen.

Phosphorsäure und unterphosphorige Säure sind vor Benützung von Schwefelverbindungen tunlichst zu befreien. Dies geschieht durch Fällung des Sulfats mit Bariumhydroxydlösung, wobei ein geringer Überschuß des Fällungsmittels nicht schadet. Da die Phosphorsäuren meist noch andere Säuren des Schwefels in nicht unbeträchtlichen Mengen enthalten, welche kaum entfernbar sind, ist ein Blindversuch mit genau gemessenen Säuremengen unerläßlich. Auch ist es von Vorteil, den Titer der Jodid-Jodatlösung auf einen Normalkies einzustellen.

Zur Durchführung des Verfahrens hat sich der Halbmikromaßstab besonders bewährt, da hierbei der Säureaufwand in mäßigen Grenzen zu halten ist [25 ml H_3PO_4 (D 1,43) und 10 ml H_3PO_2 (D 1,30)]. Es steht natürlich nichts im Wege, das Verfahren im Makromaßstab (Einwaage 100—200 mg) oder auch im Mikroausmaß anzuwenden, wobei vermutlich außer Titerkonzentration, Entwicklerkolbengröße und Säuremenge nichts geändert zu werden braucht.

Der nach vorliegendem Verfahren entwickelte Schwefelwasserstoff entspricht dem Gesamtschwefel der Probe, da unter den obwaltenden Bedingungen die Sulfate aller Erdalkalimetalle und auch das des Bleies quantitativ zu Schwefelwasserstoff reduziert werden.

b) Apparatur.

Die benützte Apparatur ist in Abb. 1 skizziert. Der etwa 100 ml fassende Entwicklerkolben ist wegen des Angriffes der heißen Phosphorsäure aus Quarz gefertigt, der eingeschliffene Hahntrichter und das Gasableitungsrohr bestehen aus Jenaer Glas. Beim Einsetzen des Hahntrichters in den Entwicklerkolben ist darauf zu achten, daß die Schliffe gut gefettet sind, da im gegenteiligen Falle der Quarzkolbenschliff durch den Hahntrichterschliff beim Anheizen der Apparatur gesprengt wird. An das Gasableitungsrohr ist der Kühler mittels Schliff angesetzt. In der mit Cadmiumacetatlösung gefüllten Vorlage (300 ml-Erlenmeyer-Kolben) wird der Schwefelwasserstoff quantitativ zurückgehalten. Die Verwendung eines zweiten

Absorptionsgefäßes erwies sich als überflüssig. Um ein Zurücksteigen des Inhaltes der Vorlage in den Entwicklerkolben zu verhindern, wurde im CO_2-Strom gearbeitet. Kohlendioxyd dient gleichzeitig als Spülgas für den entstehenden Schwefelwasserstoff. Das CO_2-Gas wird zur Befreiung von Schwefelwasserstoff- und Schwefeldioxydspuren durch Waschflaschen geleitet, die mit Jodlösung, Thiosulfatlösung und Wasser beschickt sind. Der Quarzkolben wird mittels eines Ölbades bis auf maximal 320—340° C beheizt.

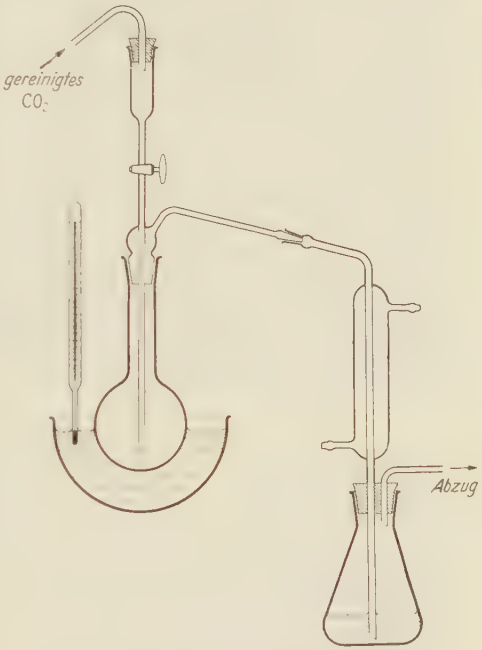

Abb. 1. Apparat zur Schnellbestimmung des Gesamtschwefels in Kiesen.

c) Durchführung der Bestimmung.

Man wägt 10 mg der fein gepulverten Probe auf einer Mikro- bzw. Halbmikrowaage auf mindestens 0,01 mg genau ein. Zu beachten ist, daß die meisten Pyritsorten eine ziemlich starke Gewichtszunahme beim Stehen an der Luft aufweisen und es daher nötig ist, die Einwaage durch Differenzwägung aus einem Mikrowägegläschen vorzunehmen. Nachdem die Einwaage in den Quarzkolben gebracht und alle im Kolbenhals befindlichen Probereste durch Wasser in das Kolbeninnere gespült wurden, versetzt man mit genau 25 ml (Pipette) Phosphorsäure (D 1,43, 60% H_3PO_4) und 10 ml unterphosphoriger Säure (D 1,30, 50% H_3PO_2), welche von Sulfat-Ionen durch Fällung mit Bariumhydroxyd befreit wurden. Nach dem Zusammensetzen der Apparatur versieht man die Vorlage mit 60 ml Cadmiumacetat-lösung (25 g $Cd(CH_3COO)_2 + 200$ g Eisessig auf 1 Liter), schickt einen Kohlendioxydstrom von 60—120 Blasen in der Minute durch die Apparatur und beginnt langsam mit dem Erhitzen des Ölbades. Dies hat mit besonderer Vorsicht zu geschehen, da bei zu heftigem Sieden des Kolbeninhaltes stets Pyritkörner in den Kolbenhals bzw. an nicht von Flüssigkeit benetzte Kolbeninnenflächen geschleudert werden und sich später der Wirkung des heißen Aufschlußsäuregemisches entziehen. Aus diesem Grunde ist auch die folgende Vorsichtsmaßnahme empfehlenswert: Man führe die Einwaage in einem kleinen, mit Schliffstopfen versehenen Quarzfläschchen durch und lasse das ganze Fläschchen nach Abnahme des Stopfens in den schräggestellten Aufschlußkolben gleiten. Hierdurch wird bei anfänglich heftigem Sieden die Substanz nicht sofort hochgeschleudert und später nach Steigerung der Temperatur durch die heiße Aufschlußsäure gelöst. Bei etwa 210 bis 220° C beginnt die Entwicklung von Phosphorwasserstoff, der, wenn nicht mehr als 10 ml unterphosphoriger Säure verwendet werden und die Entwicklung nicht zu rasch vorgenommen wird, nicht selbstzündend ist. Es ist anzuraten, die gesamte Apparatur in einem Abzug aufzustellen und die Abgase aus der Cadmiumacetatvorlage mittels Schlauches unmittelbar dem Abzugsschacht zuzuführen.

Nach Steigerung der Temperatur auf 320—340° C hält man diese durch ½ Std. nimmt dann die Vorlage ab und verkocht unter Durchleiten von Kohlendioxyd die Reste von in Lösung befindlichem Phosphorwasserstoff. Nach Zugabe von 30 ml 0,02 n Jodid-Jodatlösung versetzt man mit 30 ml konzentrierter Salzsäure und titriert mit 0,02 n Thiosulfatlösung zurück. Unter den gleichen Bedingungen wird ein Blindversuch mit den Reagenzien durchgeführt. Er genügt für eine Reihe von Bestimmungen, bei welchen der gleiche Vorrat an Aufschlußsäuren Anwendung findet. Der Wirkungswert der Jodid-Jodatlösung ist mittels eines verläßlich analysierten Kieses zu ermitteln. Der Entwicklerkolben kann für eine neue Bestimmung leicht ausgewaschen werden, da kein festhaftender Rückstand entsteht. Die Dauer einer Schwefelbestimmung beträgt 60—80 min.

d) Versuchsergebnisse im Vergleich mit der Methode von Lunge[9].

Als Testsubstanzen dienten Pyrite und Kupferkiese verschiedener Herkunft, wobei die Pyrite des Mitterberger Kupferbergbaues (Salzburg) Flotationskonzentrate darstellen, die besonders reich an Magnetkies sind. In der nachstehenden Tab. 1 sind die Ergebnisse zusammengefaßt. Bei den nach Lunge bestimmten Schwefelgehalten handelt es sich um mehrmals kontrollierte Werte von Schiedsanalysenproben. Die Werte können als sehr zuverlässig angesehen werden.

Tabelle 1.

Nr.	Bezeichnung der Probe	Einwaage g	Verbrauch an 0,02 n KJ-KJO_3-Lösung ml	Gefundene Werte nach Schnellmethode % S	Gefundene Werte nach Lunge % S
1	Blindversuch	—	8,50	0,0027 g S	—
2	Pyrit-Flotationskonzentr.	0,01037	27,10	44,60	44,61
3	Pyrit-Flotationskonzentr. 2,29% Cu, 2,31% Ni, 34,66% Fe, kein Pb . . .	0,01025	21,50	40,00	40,02
4	Waschkies	0,00921	19,28	36,80	36,76
5	Pyrit-Flotationskonzentr.	0,00832	19,35	41,10	40,96
6	Waschkies	0,01305	23,95	37,30	37,53
7	Waschkies	0,01011	20,30	36,80	36,70
8	Flotationskies	0,00931	20,42	40,35	40,14
9	Waschkies	0,00885	19,17	38,00	37,90
10	Pyrit 44,20% Fe, 0,46% Cu . .	0,00714	19,50	48,58	48,55
11	Ungar. Flotationskies, Cu-frei	0,00952	20,50	39,68	39,70
12	Rio Tintokies 45,10% Fe, 0,38% As, 0,55% Cu, 0,41% Zn, 0,20% Pb . .	0,00841	22,11	51,00	50,71
13	Kupferkies 21,51% Fe, 10,50% Cu, 23,34% SiO_2, 3,85% Zn, 0,35% Pb . .	0,00847	15,88	27,49	27,07
14	Rio Tintokies 45,00% Fe, 0,41% As, 0,51% Cu, 0,21% Zn, 0,35% Pb . .	0,00985	22,13	43,60	43,14

Die nach der Schnellmethode gefundenen Werte der Proben 2—11 stimmen mit den nach LUNGE erhaltenen Zahlen sehr gut überein. Dagegen liefert die neue Methode für die Proben 12—14 bedeutend höhere Werte als das Verfahren von LUNGE. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Proben blei- und wahrscheinlich auch bariumhaltig sind. Der an Blei und Barium gebundene Schwefel wird bekanntlich bei der LUNGEschen Arbeitsweise nicht erfaßt, während beim Aufschluß mit Phosphorsäure-unterphosphoriger Säure sämtlicher Schwefel als Schwefelwasserstoff ausgetrieben wird. Gesamtschwefelbestimmungen nach der Methode von FRESENIUS[10] in Probe 14 ergaben im Mittel 43,52% S, in sehr guter Übereinstimmung mit dem nach der beschriebenen Methode gefundenen Wert von 43,60% S.

Dem Vorstand des Instituts für anorganisch-chemische Technologie, Herrn Prof. Dr. H. HOHN, dankt der Verfasser für das fördernde Interesse, welches die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte. Dem Mitterberger Kupferbergbau und Herrn Ing.-Chem. H. PRANTER ist er für die Überlassung eines Teiles der Proben, Herrn GOTTFRIED NIEVELT für die Mithilfe bei den experimentellen Arbeiten zu Dank verpflichtet.

Zusammenfassung.

Es wird eine Analysenmethode beschrieben, welche es gestattet, den Gesamtschwefelgehalt von Pyriten und Kiesen etwa innerhalb 1 Std zu bestimmen. Die Methode beruht auf der Austreibung des gesamten vorhandenen Schwefels der Probe in Form von Schwefelwasserstoff beim Erhitzen mit Phosphorsäure unter Zusatz von unterphosphoriger Säure. Der Schwefelwasserstoff wird in bekannter Weise jodometrisch bestimmt. Der Zeitaufwand für eine Bestimmung ist viel geringer als bei dem Verfahren von LUNGE. Die Analysenwerte stimmen in blei- und bariumfreien Proben mit den Ergebnissen der Methode von LUNGE praktisch vollkommen überein.

Literatur.

[1] HORAK, O.: diese Z. **137**, 245 (1952). — [2] AUGER, V., u. M. GABILLON: C. R. Acad. Sci., Paris **152**, 441 (1911). — [3] RANCKE-MADSEN, E.: Acta chem. scand. (Kopenhagen) **3**, 773 (1949); vgl. diese Z. **133**, 371 (1951). — [4] LORANT, I. ST: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **185**, 245 (1929); vgl. diese Z. **81**, 150 (1930). — [5] ROTH, H.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 379 (1951); vgl. diese Z. **135**, 239 (1952). — [6] GEILMANN, W., u. G. BRETSCHNEIDER: Angew. Chem. **64**, 357 (1952). — [7] PEPKOWITZ, L. F., and E. L. SHIRLEY: Analyt. Chemistry **23**, 1709 (1951); vgl. diese Z. **137**, 287 (1952). — [8] REINHARDT, C.: Stahl u. Eisen **26**, 800 (1906). — [9] LUNGE, G.: diese Z. **19**, 419 (1880). — LUNGE-STIERLIN: Angew. Chem. **18**, 1921 (1905). — [10] FRESENIUS, R.: diese Z. **16**, 335 (1877).

Dipl.-Ing. Dr. techn. OTTO HORAK, Wien VI, Getreidemarkt 9.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur. H. Mohler: *Chemische Optik.* 296 Seiten mit 165 Abbildungen. Verlag H. R. Sauerländer & Co. Aarau 1951. Preis geb. Leinen sfr. 23.—

Das Buch ist die Fortentwicklung des 1945 vom gleichen Verf. herausgegebenen Leitfadens „Optische Methoden des Chemiker" und behandelt im I. Teil wichtige Tatsachen aus den Gebieten Licht und Materie. Der II. Teil beschäftigt sich mit optischen Messungen mit monochromatischem Licht. In den Kapiteln Lichtbrechung, natürliche und künstliche Doppelbrechung, Polarisation des Lichtes, Photometrie, Colorimetrie, Nephelometrie und Fluorometrie werden zahlreiche Apparate und Methoden besprochen, ohne spezielle Gebrauchsanweisungen für die einzelnen Instrumente zu geben. Darauf folgt im III. Teil der Abschnitt: Optische Messungen mit spektralzerlegtem Licht, in dem vor allem die Spektralphotometrie, ihre Fehlermöglichkeiten, ferner Röntgen- und Elektroneninterferenzen besprochen werden, nachdem einleitend ihre Grundlagen wie spektroskopische Energieberechnungen, Theorie der Spektrographie usw. erörtert wurden. Im IV. Teil werden die Beziehungen zwischen optischen Eigenschaften und chemischer Konstitution abgehandelt in den Kapiteln: Allgemeines über physikalische Eigenschaften; Lichtbrechung; Lichtabsorption und Optische Aktivität.

Bei der großen eigenen Erfahrung des Verf. ist ein Buch entstanden, das infolge seiner klaren Darstellung, seiner übersichtlichen Einteilung und der zahlreichen guten Abbildungen jedem Interessenten empfohlen werden kann, zumal die Ausstattung vorzüglich ist.

Paul L. Kirk: *Crime investigation. Physical Evidence and the Police Laboratory.* XXII, 784 Seiten mit 161 Abbildungen und 21 Tabellen. Verlag Interscience Publishers, Inc., New York. 1953. Preis $ 10.00.

Das Buch ist in die beiden großen Abschnitte über physikalische Ermittlungen und Feststellungen zur Aufklärung krimineller Vorgänge sowie über die Verfahren und Untersuchungen im Laboratorium eingeteilt. Dabei werden nicht nur die Apparate und die Verfahren zur Untersuchung von Kleidung, Haar, Blut, sonstigen physiologischen Flüssigkeiten, Glas, Boden, Farben, Metallen, Vegetabilien, Feuerwaffen, Fingerabdrücken, Giften und narkotischen Mitteln, Schrift, Dokumenten usw., sondern es werden z. B. auch ausführliche Hinweise über das Verhalten als Zeuge bzw. Sachverständiger sowie über die Ausbildung als Kriminalfachmann mitgeteilt.

Die großen persönlichen Erfahrungen des Verf. sind immer wieder deutlich zu erkennen. Dabei ist die Darstellung klar und übersichtlich, ebenso sind die Ausstattung und die Abbildungen vorzüglich. Das Buch kann daher den interessierten Kreisen ohne Frage empfohlen werden. A. Gehring.

Flammenphotometrie. A. J. Cavell[1] berichtet nach einem kurzen Überblick über *die geschichtliche Entwicklung der Flammenphotometrie* über ein mit den Mitteln der Laboratoriumswerkstatt zusammengestelltes Flammenphotometer und über seine Anwendung zur Reihenuntersuchung von Böden.

[1] Analyst (London) **77**, 537 (1952). National Agricult. Advisory Serv., Wolverhampton (England).

Sein Gerät arbeitet mit Glaszerstäuber; das Aerosol und das als Brenngas verwendete Leuchtgas werden von unten in das Brennerrohr eingeführt und verbrennen nach Mischung und Durchgang durch eine Porzellansiebplatte mit ruhiger gleichmäßiger Flamme. Die Kaliumlinien 7660 7690 AE werden mittels einer aus dem Wrattenfilter 88 A und den Chance-Gläsern ON 20 und ON 16 bestehenden Filterkombination isoliert; ihre Intensität wird nach Frequenztransformation in einem für Infrarot empfindlichen Bildwandler mit Hilfe eines RCA-Multipliers 931 A und eines Mikroamperemeters (1 μ Amp. für Vollausschlag) gemessen.

Zur Herstellung der Auszüge wurden je 10 g der Bodenproben mit 50 ml Morgans Reagens (einer 10%igen Lösung von Natriumacetat in 0,5n Essigsäure) geschüttelt; die Untersuchung des durch Filtration von den Feststoffen befreiten Auszugs erfolgte sowohl mittels des oben beschriebenen Flammenphotometers als auch colorimetrisch nach Fällen des Kaliums als Kaliumsilberkobaltnitrit mit der Vogelschen Reaktion.

Der Vergleich von flammenphotometrisch und colorimetrisch bestimmten Meßwerten ergab in 92% aller Fälle relative Abweichungen von weniger als 5%; in 80% lagen die Differenzen noch unter 2%. Die Eignung der Flammenphotometrie für die Bestimmung des Kaliumgehalts von Bodenauszügen ist damit erneut bestätigt.

J. U. White[1] beschreibt ein *Flammenphotometer*, das sich in verschiedener Hinsicht von den bisher verbreiteten Konstruktionen unterscheidet. Er untersucht den Einfluß der verschiedenen Variablen wie Gasdruck, Luftdruck usw. bei Direktmessung und Messung mit innerem Standard auf die Analysenergebnisse und kommt zu dem Schluß, daß bei der letztgenannten Arbeitsweise leicht eine Reproduzierbarkeit von $\pm$ 0,3% erreicht werden kann. — Die Besonderheiten des Instrumentes bestehen in folgendem: 1. Die Probelösung wird nicht angesaugt, sondern in einen kleinen Trichter mit capillarem Abflußrohr eingefüllt; die aus der Capillare austretenden Flüssigkeitstropfen werden von einem Luftstrom zerstäubt. 2. Das so hergestellte Aerosol wird nicht direkt dem Brenner zugeführt, sondern in einen, den Brenner umgebenden Glaskamin von etwa 50 mm $\varnothing$ und 300 mm Höhe eingeleitet. Der Brenner, ein normales Laboratoriumsmodell vom Typ eines Mekerbrenners befindet sich bis zu seiner Ansaugöffnung im Kamin, er saugt also Aerosol als Primärluft ein und brennt in einem vom gleichen Aerosol erfüllten Raum. — Nach Auffassung des Referenten ist die Konstruktion von J. U. White elegant und interessant; ihre praktische Bedeutung wird sich jedoch erst nach langer Erprobung beurteilen lassen.

G. C. Collins und H. Polkinhorne[2] beschreiben ein neues, von der Evans Electroselenium Ltd. hergestelltes *Flammenphotometer*. Bei diesem Gerät findet zum Zerstäuben der Probelösung (wie üblich) Preßluft, als Brenngas jedoch Stadtgas, Propan oder Butan Verwendung. Die Intensität der mit Hilfe von Filtern isolierten Nachweislinien wird mit Sperrschichtzelle und Lichtmarkengalvanometer gemessen. Das Instrument, das in schematischer Darstellung sowie im Gesamtbild wiedergegeben wird, weist in seiner Konstruktion jedoch keinerlei Besonderheiten auf. — Im zweiten Teil der Arbeit berichten die Verfasser über die Ergebnisse von Messungen über die *gegenseitige Beeinflussung verschiedener Ionen*, vorzugsweise über den Einfluß von Anionen. Geprüft wurde der Einfluß eines Überschusses von Sulfat-, Phosphat-, Chlorid- und Nitrat-Ion auf die *Bestimmung von Natrium und Kalium*, wobei festgestellt wurde, daß Nitrat am wenigsten und Phosphat am meisten stört.

[1] Analyt. Chemistry **24**, 394 (1952). White Development Corp., Stamford, Conn. (USA).

[2] Analyst (London) **77**, 430 (1952). Evans Electroselenium Ltd., Harlow, Essex, and Thomas Tyrer Ltd., Stratford, London.

Interessant erscheint die Beobachtung, daß zwischen der Anwendung der Anionen in Form von Ammoniumsalzen und freien Säuren kein Unterschied besteht. Die Verf. versuchen eine theoretische Deutung des Einflusses der Anionen auf Grundlage des Massenwirkungsgesetzes; sie fassen ihre Ergebnisse dahingehend zusammen, daß 1. Anionen die Emissionsintensität des zu bestimmenden Elements herabsetzen, unabhängig davon, ob das Anion in Form der Säure oder in Form seines Ammoniumsalzes anwesend ist, 2. Anionen die Emissionsintensität von Kalium stärker beeinträchtigen als die von Natrium und 3. für jedes Anion eine Grenzkonzentration angegeben werden kann, oberhalb welcher mit einer ernstlichen Störung der Bestimmung zu rechnen ist. W. Schuhknecht.

Polarographie. W. Furness[1] hat den *Zusammenhang zwischen mittlerer Diffusionsstromstärke und der Spitzenstromstärke* an einer Hg-Tropfelektrode kurz vor dem Abfall des Tropfens untersucht und festgestellt, daß das Verhältnis beider dem nach Ilcovič berechneten Wert von 0,857 nicht entspricht. Dieses bereits des öfteren beobachtete Ergebnis[2] ist für polarographische Analysenbefunde dann von besonderer Bedeutung, wenn mittels Registrierpolarographen bestimmte Diffusionsströme, die womöglich unter Einschaltung einer Dämpfung erhalten wurden, mit Messungen ohne Dämpfung oder mit Ablesungen an Handpolarographen verglichen werden sollen.

Die Abweichung ist zu einem gewissen Teil auf die Viscosität des zur Dämpfung des Schreibers verwendeten Öls zurückzuführen, womit naturgemäß auch ein Temperatureinfluß zu deuten ist, zwei Faktoren, die sich auf die in üblicher Weise gemessenen Durchschnittsdiffusionsströme nicht auswirken. Die Spitzenstromstärke der Oscillationen aber wird z. B. in einer Bleinitratlösung um etwa 3% je $10°$ Temperaturerhöhung vergrößert, und in ähnlicher Weise wird das Verhältnis beider Stromstärken herabgesetzt, wenn Öl niederer Viscosität zur Dämpfung des Schreibers verwendet wird. Eine Viscosität zwischen 100 und 150 cst wird als besonders zweckmäßig vorgeschlagen.

Versuche an Cd (in Abhängigkeit von der Konzentration), Pb, Tl, Pb + Tl, Cu, an Tetrathionat und an Methylorange lieferten darüber hinaus eine deutliche Abhängigkeit des Verhältnisses von dem an der Tropfelektrode reduzierten oder oxydierten Elektrolyten. Die Abweichungen betragen auch hier mehrere Prozente, und zwar auch dann, wenn bei stets gleicher Tropfgeschwindigkeit gemessen wird. Eine Änderung des Lösungsmittels beispielsweise durch Zusatz von Dioxan ist dagegen so gut wie völlig wirkungslos.

Die Beobachtungen decken sich mit Angaben von Lingane u. Loveridge[3], wonach das Verhältnis der Stromstärken — natürlich bei konstantem m und t — mit wachsendem Diffusionskoeffizienten abnehmen und den Wert von 0,857 grundsätzlich nicht ganz erreichen soll.

Die Messungen wurden am Tinsley-Registrierpolarographen ausgeführt. Zur Bestimmung des Momentan-Diffusionsstroms wurden die ungedämpften Stromschwankungen an der Tropfelektrode bei einem konstanten Potential von —0,7 Volt gegen die gesätt. Kalomelelektrode gemessen ($4 \cdot 10^{-3}$ m Bleinitratlösung in 0,2 n

[1] Analyst. (London) **77**, 246 (1952). Brotherton Company, Ltd., Res. Dep., Leeds (England).

[2] Taylor, J. K., R. E. Smith and I. L. Cooter: J. Res. Nat. Bur. Stand. **42**, 387 (1949). — Heyrovský J.: Analyst (London) **72**, 229 (1947). — McKenzie, H. A.: J. Amer. chem. Soc. **70**, 3147 (1948). — Schulman, J. H., H. B. Battey and D. G. Jelatis: Rev. Sci. Instr. **18**, 226 (1947). — Delahay, P.: J. Amer. chem. Soc. **73**, 4944 (1951).

[3] Lingane, J. J., und B. A. Loveridge: J. Amer. chem. Soc. **72**, 438 (1950).

Kaliumnitratlösung mit 0,01% Gelatine, $t = 3{,}42$ sec). Gleichzeitig wurde zu frei wählbaren Zeiten in Reihe zum Schreiber ein Silbervoltameter geschaltet, so daß auch die Durchschnittsdiffusionsstromstärke hinreichend genau feststellbar war.

Zur polarographischen Bestimmung von Titan in Aluminiumlegierungen werden nach R. P. Graham u. A. Hitchen[1] 2 g der Legierung portionsweise mit 30 ml einer 6,5 n Natronlauge vorsichtig behandelt; nach Beenden der Reaktion wird mit Wasser auf 100 ml verdünnt und nacherhitzt. Der Rückstand wird quantitativ abfiltriert, mit 0,25 n Natronlauge, zuletzt mit Wasser gewaschen und auf dem Filter mit 26—27 ml heißer 4,5 n Schwefelsäure gelöst. Es wird sorgfältig mit Wasser nachgewaschen, das Filtrat wird mit 15 n Ammoniaklösung und Lackmus neutralisiert und schließlich mit 25 ml einer 2 n Schwefelsäure versetzt, die 15 g wasserfreie Weinsäure enthält. Die Lösung wird auf 100 ml aufgefüllt und durchgemischt, so daß eine Ti-Lösung entsteht, die 1 n Weinsäure, 0,5 n Schwefelsäure und 1,2 n Ammoniumsulfat im Liter enthält. Ein Teil dieser Lösung wird 15 min belüftet und dann zwischen 0 und —1,0 V (gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode) polarographiert ($m = 1{,}357$ mg sec^{-1}, $t = 5{,}07$ sec; $m^{2/3}\,t^{1/6} = 1{,}606$ mg$^{2/3}$ sec$^{-1/2}$ bei —0,30 V); die Stufenhöhe ist bei 10^{-4} m bis $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen (0,005 bis 0,07 mg je ml) der Konzentration linear proportional. Bis zu 0,3% Titan können nach dieser Methode in Aluminiumlegierung neben Cu (< 9,5%), Cr (< 0,6%), Fe (< 1,4%), Mg (< 1,9%), Mn (< 1,1%), Ni (< 3,4%), Pb (< 0,25%), Si (< 6,6%), Sn (< 0,3%) und Zn (< 1,9%) auf 0,01% genau bestimmt werden.

J. H. Glover u. H. W. Hodgson[2] weisen darauf hin, daß die *polarographische Bestimmung von Cyclo-Octatetraen* nach R. M. Elofson[3] bei Anwesenheit von Vinyl-Cyclo-Octatetraen gestört wird, da letzteres unter den gleichen Bedingungen an der Tropfelektrode ebenfalls reduzierbar ist. Zur Polarographie werden 9,1 g 10%ige Tetramethylammoniumhydroxydlösung mit 50%igem aldehydfreiem Äthylalkohol auf 100 ml aufgefüllt und 5 ml dieser Lösung mit etwa 2 mg Cyclo-Octatetraen (oder Vinyl-Cyclo-Octatetraen) in 5 ml Äthylalkohol gemischt, 5 min mit Stickstoff belüftet und zwischen —1,2 und —1,9 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode (mit $m^{2/3}\,t^{1/6} = 2{,}35$ mg$^{2/3}$ sec$^{-1/2}$ bei 20° C) polarographiert. Die Halbstufenpotentiale liegen bei —1,50 bzw. —1,49 V (unabhängig vom p_H-Wert zwischen 13,0 und 7,5), die Stufenhöhen sind der Konzentration linear proportional. Die Diffusionsstromkonstanten betragen 2,54 bzw. 2,28.

cis-1-Phenyl-1,3-Butadien, Tetrahydrofurfurylalkohol, Diisoamylacetal und Diäthylcarbitol stören unter diesen Bedingungen die Polarographie nicht.

K. Cruse.

Neutronen-Aktivierungsanalyse *Über die Bestimmung kleinster Mengen Arsen durch Neutronen-Aktivierung* berichten A. A. Smales und B. D. Pate[4]. Das Element Arsen hat nur das eine stabile Isotop $^{75}_{33}$As. Durch Neutroneneinfang entsteht das Radio-Isotop $^{76}_{33}$As mit einer HZ, $T = 26{,}8$ Std. Es strahlt energiereiche β- und γ-Strahlen aus. Der Wirkungsquerschnitt der (n, γ)-Reaktion für langsame Neutronen ist 4,0 barns. Die Sättigungsaktivität, die im *Harwell*-Pile bei einem Neutronenfluß von 10^{12} Neutronen sec cm^2 erreicht wird, errechnet sich zu $3{,}2 \cdot 10^{10}$ Zerfälle je Sekunde und je Gramm Arsen. Aus diesen Zahlen wird deutlich, daß so

[1] Analyst (London) **77**, 533 (1952). Hamilton College, McMaster Univ., Hamilton, Ontario (Canada).

[2] Analyst (London) **77**, 473 (1952). British Oxygen Comp. Ltd., London, S. W. 19.

[3] Analyt. Chemistry **21**, 917 (1949); vgl. diese Z. **131**, 63 (1950).

[4] Analyt. Chemistry **24**, 717 (1952). Atomic Energy Res. Establ., Harwell (England).

kleine Mengen wie 10^{-10} g As nach dieser Reaktion noch gut nachweisbar sind. Die Aktivierungsanalyse besitzt hier ein besonders eindringliches Anwendungsbeispiel.

Die chemische Abtrennung der aktivierten As-Spuren aus der Probe wird mit einigen Milligramm Träger-As durchgeführt und geht über mehrere Destillationen aus Chlor- oder Bromwasserstoffsäure. Schließlich wird elementares As mittels Ammoniumhypophosphit gefällt.

Die Möglichkeit einer Störung der Analyse durch andere aktivierte Elemente, die das As im Analysengang begleiten können (Sb und Se), sowie die Möglichkeit einer Störung durch die Elemente Ge, Se und Br, die durch andere Kernreaktionen auch radioaktives Arsen bilden können, wird geprüft und abgeschätzt. Speziell am Beipsiel des Germaniumdioxyds, das neuerdings für den sog. Transister (bzw. Diode) große technische Bedeutung erlangt hat, wird die Aktivierungsanalyse auf Spuren As-Gehalt angewendet. Es gelingt hier immerhin, schnell und sicher noch 0,01 p.p.m. As (10^{-6} %) in 0,5 g GeO_2 nachzuweisen.

Eine Schwierigkeit liegt darin, daß aus dem $^{76}_{32}$Ge-Isotop durch (n, γ)-Reaktion ein $^{77}_{32}$Ge entsteht, welches durch β-Zerfall in das radioaktive $^{77}_{33}$As, $T = 40$ Std, übergeht. Damit sind jetzt 2 radioaktive As-Isotope vorhanden, die voneinander streng unterschieden werden müssen. Wenn diese Isotope ^{76}As und ^{77}As auch ähnliche Zerfallszeiten besitzen, so haben sie doch verschiedene β-Energien. Man kann die weiche Strahlung des ^{77}As durch Zwischenschalten von Al-Filtern auslöschen und so nur die Aktivität des ^{76}As, auf welche es allein ankommt, im Zählrohr messen. Das heißt, an Hand der Adsorptionskurve wird der Bruchteil der ^{76}As-Aktivität von der Gesamt-As-Aktivität ermittelt und kontrolliert. Die starken Aktivitäten nach der Aktivierung der GeO_2-Probe machen eine Abschirmung des Destillationsapparates mit Blei zum Schutz des Personals erforderlich.

Die Bestimmung kleinster Mengen Arsen im Meerwasser durch Neutronen-Aktivierungsanalyse führen A. A. Smales u. B. D. Pate[1] mit einigen Modifikationen wie üblich durch. Meerwasserproben werden im flüssigen Zustand im Pile bestrahlt. Die Gegenwart sehr vieler Elemente (etwa 40 sind nachgewiesen worden) macht eine sorgfältige radiochemische Abtrennung des Arsens notwendig. Durch die Aktivierung wird eine sehr hohe Radioaktivität, insbesondere von vorhandenem Na und Cl, erzeugt, die die Abtrennung wegen der notwendigen Strahlenschutzmaßnahmen behindert. Proben von je 10 ml wurden 70 Std einem Neutronenfluß von 10^{12} Neutronen/cm^2/sec ausgesetzt. Die Probe erreichte eine Gesamtaktivität von etwa $2 \cdot 10^9$ Zerfällen je sec, das sind ~ 60 mC. Da bei einer Bestrahlungszeit von 70 Std (d. h. 84% der Sättigungsaktivität) $1.68 \cdot 10^{12}$ Zerfälle in der Minute je g As sich errechnen, läßt sich die erzielbare Empfindlichkeit abschätzen. Die praktisch erreichte Empfindlichkeit liegt durch die geringere Zählausbeute, Wartezeit usw. bei $2 \cdot 10^{-10}$ g. Die chemische Trennung wurde folgendermaßen durchgeführt. Dem Meerwasser setzt man zuerst 10 mg Träger-As zu und erhitzt mit NaOH und versetzt nach Zufügen von konz. Salzsäure mit H_2O_2 in der Kälte. Sodann wird nacheinander aus konz. salzsaurer Lösung und konz. bromwasserstoffsaurer Lösung destilliert und schließlich das As bei 90—95° C mit Ammoniumhypophosphit gefällt. Der gut mit H_2O gewaschene Niederschlag wird getrocknet und am Zählrohr unter Standardbedingungen gemessen. Die Beobachtung, daß ein Teil des aktivierten Arsens in organisch gebundener Form vorliegt und so beim analytischen Arbeiten verloren gehen kann, zwang, die Analysenmethode zu überprüfen. Durch Tracer-Experimente wurde einwandfrei bestätigt, daß alles Arsen erfaßt worden war. Die für das Meerwasser gefundenen Werte von

[1] Analyst. (London) **77**, 188 (1952). Atomic Energy Res. Establ., Harwell, Berks. (England).

2—6 μg Liter werden mit denen von gleich behandelten Blindproben verglichen, sie bestätigen die Exaktheit der Methode. Die von S. Gorgy, N. W. Rakestraw und D. L. Fox[1] auf anderen Wegen gewonnenen hohen Arsenwerte von 15—50 μg/Liter konnten nicht bestätigt werden.

Kleinste Arsengehalte in normalem biologischem Material, so in *menschlichem Harn, Fingernägeln, Blut* und in den *Organen einer Maus*, bestimmen A. A. Smales u. B. D. Pate[2] nach der *Neutronen-Aktivierungsmethode*. Die Nachweisempfindlichkeit dieser Analyse ist so groß, daß es beispielsweise gelingt, den normalen As-Gehalt eines einzelnen Haares oder eines einzelnen Blutstropfens zu bestimmen. Die Grenze des Nachweises liegt bei 10^{-10} g, einen Neutronenfluß von mindestens 10^{12} Neutronen sec cm^2 vorausgesetzt. Die Proben wurden in Quarz- oder in Kunststoffröhrchen eingeschlossen etwa 24 Std bestrahlt und nach einer Wartezeit (um mitentstandene kurzlebige radioaktive Körper abklingen zu lassen) in einem Säuregemisch von HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$ mit H_2O_2 und einigen mg inaktivem As als Träger verascht. Arsen wurde nach dem Verdünnen der Lösung mit Hypophosphit gefällt, durch wiederholte Salzsäuredestillation gereinigt und seine Aktivität im Flüssigkeitszählrohr gemessen. Proben bekannten As-Gehaltes wurden auf gleiche Weise aufgearbeitet. Als störende Elemente, die die As-Aktivität durch andere Kernprozesse wenig erhöhen könnten, werden Se, Br und Ge genannt. Die radiochemische Reinheit des ^{76}As wird durch Halbwertszeit und β-Absorptionskurve kontrolliert. Die bestimmten As-Blutwerte liegen zwischen 0,09 und 0,50 Teilen je Million. Als besonderer Vorteil der Methode ist zu werten, daß ein Einschleppen des zu bestimmenden Spurenelementes durch Reagenslösungen usw. unmöglich ist und weiterhin, daß die chemische Trennung nach der gewöhnlichen Arbeitsweise (ohne quantitativ sein zu müssen) durchgeführt werden kann. W. Herr.

Über den analytischen Nachweis des mit Radio-Schwefel markierten Äthyl-Xanthats stellten A. M. Gaudin u. J. S. Carr[3] Untersuchungen an. Alkalixanthate werden in der Flotation der Minerale, besonders der sulfidischen Erze, weitgehend verwendet. Die wirksame Konzentration des Xanthats im Wasser ist sehr klein und liegt in der Größenordnung von einigen 10^{-4} %. Um die Verteilung des Xanthats zwischen Lösung und Mineral, die Reversibilität und Geschwindigkeit des Adsorptionsvorganges und den Einfluß von Fremd-Ionen zu studieren, wurde eine ^{35}S-markierte Verbindung hergestellt. Weiter wurde eine Methode ausgearbeitet, markierten Xanthatschwefel quantitativ zu Sulfat zu oxydieren und radiochemisch unter Zugabe definierter Mengen inaktiven Sulfats zu bestimmen. Die Messungen wurden im Fensterzählrohr bzw. im empfindlicheren Flow-counter durchgeführt. Die Oxydation im alkalischen Medium mit $KMnO_4$ und Br_2 wurde allen anderen Verfahren vorgezogen. Der Anteil des am Mineral absorbierten Äthylxanthats ließ sich durch Auskochen des Erzes mit Pyridin in Lösung bringen und bestimmen. W. Herr.

Für die kontinuierliche Extraktion mit einem komplexbildenden Reagens beschreiben W. W. Meinke und R. E. Anderson[4] ein relativ einfaches Gerät, das die Trennung des Thoriums von den hoch radioaktiven Thoriumspaltprodukten und Radium- und Aktinium-Isotopen usw. gestattet. Die Aufgabe ist insofern bedeutungsvoll, als z. B. Ra und Ac, die in den aktivierten Thoriumproben gewichtslos vorliegen, auf diese Art quantitativ analysiert werden können. Der Versuch,

[1] J. Mar. Res. **7**, 22 (1948).

[2] Analyst (London) **77**, 196 (1952).

[3] Analyt. Chemistry **24**, 887 (1952). Massachusetts Inst. of Technol., Cambridge, Mass. (USA).

[4] Analyt. Chemistry **24**, 708 (1952). Univ. Michigan, Ann Arbor, Mich. (USA).

Thorium durch eine Fällungsreaktion zu entfernen, hätte unvermeidlich ein Mitreißen der Radioisotopen gebracht.

Nachdem sich die Thoriumextraktion mit Thenoyltrifluoraceton (TTF) von „Tracer-" und Mikromengen als sehr erfolgreich erwiesen hatte[1, 2], wurden nunmehr Makromengen von 2—5 g aus HNO_3-Lösung (p_H = 2.5) in TTF-Lösung extrahiert. Aus der organischen Phase wird das Thorium mit 2 n Salpetersäure zurückextrahiert. Das Prinzip der aufsteigenden Gasblase sorgt für den Umlauf des Lösungsmittels. Das Gerät bewährt sich besonders zur Trennung von Stoffen, deren Verteilungskoeffizient klein ist und, da es automatisch arbeitet, zur Trennung sehr starker, gesundheitsgefährdender radioaktiver Substanzen.

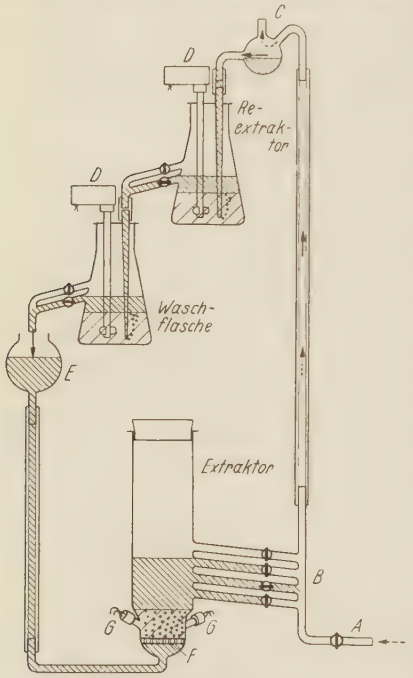

Abb. 1. Apparat zur kontinuierlichen Extraktion nach MEINKE und ANDERSON.

Der Apparat ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Der Extraktor mit Sinterglasfilter *F* von mittlerer Porenweite enthält Öffnungen *G*, durch welche Mikro-p_H-Elektroden eingeführt werden können. Der Extraktor ist mit dem 200 ml fassenden Reservoir *E* für das Extraktionsmittel (0,25 m Lösung von TTF in Benzol) verbunden. Einige Überlaufröhren stellen die Verbindung mit dem Steigrohr *B* her; der Hahn *A* reguliert den Stickstoffstrom, welcher dazu dient, das Extraktionsmittel in das Gefäß *C* zu heben, von wo es durch eigene Schwere in die beiden ERLENMEYER-Kolben und in das Reservoir *E* fließt. Kleine Motoren *D* mit Rührern sorgen für genügende Flüssigkeitsbewegung in dem Reextraktor und in der Waschflasche. W. HERR.

Zur quantitativen elektrolytischen Abscheidung von Plutonium in Form eines gleichmäßigen als α-Standard geeigneten Überzuges bewirken H. W. MILLER und R. J. BROUNS[3] die Fällung als Plutonyl-Ion bei Zimmertemperatur aus 1—2 n KOH-Lösung in 2 Std auf poliertem Platin. Die Oxydation der Plutoniumsalze zu PuO_2^{++} wird in 2 n HCl oder HNO_3 mit Ozon bewirkt. Wesentlich ist die Oxydation zu über 98%, da nur das PuO_2^{++} quantitativ elektrolysierbar ist. Die Vollständigkeit der Oxydation wird folgendermaßen überprüft: Ein aliquoter Teil von 100 μl wird mit 2 n Salzsäure auf 2 ml aufgefüllt. Zu dieser Lösung werden 50 μl einer Lösung von 5 mg La^{3+} in 1 ml gegeben. Nach 15 min werden 14 Tropfen konz. Flußsäure (zuvor mit Dichromat behandelt) zugefügt, umgerührt, 5 min stehengelassen und dann zentrifugiert. Die Fällung wird mit n Flußsäure-Salpetersäuremischung gewaschen, auf eine Platinscheibe gebracht und gezählt. Die Aktivität besteht aus Pu^{3+} und / oder Pu^{4+}.

[1] HAGEMANN, F., J. Amer. chem. Soc. **72**, 768 (1950).

[2] W. W. MEINKE, U. S. AECD-2738 u. AECD-2750 (August 1949), AECD-3084 (März 1951).

[3] Analyt. Chemistry **24**, 536 (1952). General Electric Co. Richland, Wash.

Wichtig für die quantitative Abscheidung ist die völlige Abwesenheit einiger Ionen, wie Lanthanide, Actinide, Sc, Y, Fe, Ag, Cr. Der Elektrodenabstand beträgt 2 cm. Die rotierende Anode (200 U/min) besteht aus einer Pt-Scheibe von 12 mm ∅, die Kathode aus einer Pt-Scheibe von 22 mm ∅, die gegen eine Kupferelektrode gepreßt ist. Die Abdichtung der Kathode gegen das Elektrolysiergefäß erfolgt durch einen Neopren-Dichtungsring. Die Stromdichte soll 40 mAmp/cm² betragen. Die Abscheidung auf der Pt-Scheibe ist so gleichmäßig, daß durchweg eine Zählgeometrie von 50,5% erreicht werden konnte. J. Rasch.

Zur Bestimmung von Deuterium in organischen Verbindungen auf massenspektrometrischem Wege verwenden D. H. W. den Boer und W. A. J. Borg[1] die Reduktion einer etwa 3 mg entsprechenden Menge Verbrennungswasser der Substanz mit Magnesiumamalgam. Die Substanz wird zuerst über Kupferoxyd und Silberdraht bei 600° C verbrannt. Die Wasserdämpfe werden in einem Capillar-U-Rohr kondensiert. Als Kühlmittel dient Trockeneis-Cellosolve-Mischung. Das ausgefrorene Wasser wird in ein Spezialgefäß überdestilliert. In einer Abteilung dieses Gefäßes befindet sich das Magnesiumamalgam. Das ausgefrorene Wasser und das Amalgam werden zunächst noch getrennt gehalten, das Gefäß wird evakuiert, zugeschmolzen, dann bringt man bei 450° C eine Stunde lang zur Reaktion. Eine unvollkommene Reaktion kann am Auftreten des Peaks m/e = 18 sofort erkannt werden. Eine solche Probe ist zu verwerfen. Im Bereich von 1,7—0% Deuterium in Glutaminsäurehydrochlorid zeigte sich eine sehr gute Übereinstimmung gegenüber der Methode der Dichtebestimmung mittels des „Fallenden Tropfens" von F. Kögl, H. Erxleben und G. J. van Veersen[2]. J. Rasch.

Papierchromatographie. *Zur Herstellung einwandfrei reproduzierbarer Flecken* haben N. Albon u. D. Gross[3] einen Ofen für 70—100° C konstruiert, in dem eine nicht nur auf 1—2° C temperaturkonstante, sondern vor allem eine auch über große Papierformate (60 × 60 cm) völlig gleichmäßige Trockentemperatur sichergestellt ist, so daß die chromatographischen z. B. durch Besprühen angefärbten Flecken unabhängig von ihrer Lage auf dem Papier wirklich einheitlichen Trockenbedingungen unterliegen.

Als Temperaturregler werden der Trägheit wegen keine Thermometer oder Thermoelemente benutzt, sondern es wird ein Relais verwendet, das selbsttätig in einstellbarer Zeit Heiz- und Ruheperiode einschaltet. Mit Ventilatoren wird auf 5—10° C unter Ofentemperatur vorerhitzte (400 W) Luft angesaugt, im Ofen umgewälzt und wieder hinausgedrückt. Sie wird im Ofen mittels auf sämtliche Wände verteilten Heizdrähten (720 + 450 W) auf die gewünschte Temperatur eingestellt und mit dem Relais dann auf dieser Temperatur gehalten. Eine Zusatzheizung von 1 KW ist für die Inbetriebnahme vorgesehen, so daß der Ofen in weniger als 30 min auf 90° C gebracht werden kann. Der Ofen ist sorgfältig nach außen hin gegen Wärmeverluste isoliert.

Unter Zuhilfenahme dieses Ofens haben N. Albon u. D. Gross[4] die *chromatographische Bestimmung von Raffinose in Rohzucker* verbessern können. Mit einigen weiteren Verbesserungen gegenüber der bisherigen Methode[5] wird die Analyse jetzt folgendermaßen ausgeführt:

[1] Rec. Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **71**, 120 (1952). Organ.-chem. Lab. d. Univ. Utrecht.

[2] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **277**, 251 (1943).

[3] Analyst (London) **77**, 406 (1952). Tate and Lyle Ltd. Res. Lab., Keston, Kent.

[4] Analyst (London) **77**, 410 (1952).

[5] Albon, N., and D. Gross: Analyst (London) **75**, 454 (1950); vgl. diese Z. **135**, 202 (1952). — de Whalley, H. C. S., N. Albon and D. Gross: Analyst (London) **76**, 287 (1951); vgl. diese Z. **136**, 143 (1952).

An Stelle des mit schwer flüchtigem Pyridin angesetzten Entwicklers wird ein Gemisch aus n-Propanol, Äthylacetat und Wasser im Volumverhältnis 7:1:2 verwendet. Die Trocknung des Chromatogramms erfolgt dann in sehr viel kürzerer Zeit. Der Entwickler hat außerdem den besonderen Vorteil, daß die R_f-Werte mit dem Wassergehalt variiert werden können, und die Entwicklung somit auf bestimmte Trennungen besonders angepaßt werden kann. Das gleichmäßig beiderseits besprühte Chromatogramm liefert bei einer Trockenzeit von 10—15 min bei 65—67° C so gut reproduzierbare Flecken, daß ein zuverlässiger Farbvergleich mit Standardproben gelingt, wenn Ketosen mit α-Naphthol-Phosphorsäurereagens, Aldosen mit Aminreagens angefärbt werden und die Trocknung beendet wird bevor der Untergrund sich zu färben beginnt. Die Unbeständigkeit der Anfärbung mit α-Naphtholreagens wird behoben, wenn die Chromatogramme vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt werden. Im Exsiccator über Kieselgel bleibt die Färbung über 2 Wochen beständig.

Mit dem neuen Entwickler wurden bei 13° C während 16 Std folgende R_f-Werte ermittelt:

d-Allulose	0,30	Sorbose	0,29
Diheterolävulosan	0,15	Stachyose	0,015
Gentianose	0,15	Saccharose	0,14
Kestose	0,058	Arabinose	0,28
Lävulose	0,27	Cellobiose	0,081
Melezitose	0,058	Dextrose	0,22
Raffinose	0,034	Galactose	0,20
Gentiobiose	0,060	Melibiose	0,055
Lactose	0,060	Rhamnose	0,46
Maltose	0,081	Ribose	0,37
Mannose	0,29	Xylose	0,32

K. Cruse.

Die Papierchromatographie mit zwei gleichzeitig wirkenden mobilen Phasen untersuchten R. Allouf und M. Macheboeuf[1]. Sie überprüften die von C. E. Carter[2] empfohlene Technik, bei der eine wäßrige 5%ige Lösung von Kaliumdihydrogenphosphat als eine, und mit Wasser gesättigter Isoamylalkohol als andere Phase zur Anwendung gelangen. Dabei kamen die Verf. zu von Carters Ergebnissen unterschiedlichen Schlüssen. Es zeigte sich nämlich, daß besonderen Einfluß auf den Anstieg des Zweiphasensystems die Höhe der Isoamylalkoholschicht ausübt, die sich auf der Phosphatlösung befindet, wenn das Papier in beide aufeinander gelagerten Schichten getaucht wird. Außerdem ist die Weglänge der Imbibitionsfront zu beachten. Die Bedeutung dieser Parameter erhellt aus der Tatsache, daß durch Änderung der genannten Faktoren die Reihenfolge der Tüpfel im Chromatogramm umgekehrt werden kann. Unter bestimmten Bedingungen bildet sich eine Zone aus, in der eine stationäre Phase von Isoamylalkohol entsteht, die das Wasser durchquert. Es erscheint möglich, diese Technik zu einer Mikrofraktionierung nach dem Prinzip der Gegenstromverteilung zu benutzen, die von der üblichen Papierchromatographie verschieden ist. Das Filterpapier wird in ein Zweiphasensystem Wasser-Isoamylalkohol getaucht, dessen Phasenschichtdicken so gewählt sind, daß sich eine stationäre Alkoholphase von 17,5 cm Länge ausbildet. Im vorliegenden Falle besteht die wäßrige Phase aus einer 0,066 m Kaliumdihydrogenphosphatlösung (p_H 5,30) von 1 cm Schichtdicke, auf der sich eine 2,2 cm starke Schicht von mit der ersten Phase gesättigtem Isoamylalkohol befindet. Nach 24 Std ist die

[1] Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) 34, 215 (1952). Institut Pasteur, Paris.
[2] J. Amer. chem. Soc. 72, 1466 (1950).

stationäre Grenze völlig unbeweglich geworden und das Wasser hat sie kaum hinter sich gelassen. Auf die Grundlinie der stationären Zone bringt man nun an verschiedenen Stellen die zu untersuchenden Substanzen oder Substanzgemische. Hierzu verfährt man so, daß man auf Papierschilden von 1 cm² Fläche die Substanzen in Chloroformlösung aufbringt, das Chloroform verdunsten läßt und sie mit einem Tropfen der wäßrigen Phase tränkt. Dann legt man die so behandelten Schildchen auf die betreffenden Stellen auf. Die Substanzen können nun in beide Phasen im chromatographischen Papier diffundieren. Man läßt die wäßrige Phase im Papier noch 24 Std steigen, dann trocknet man, um die Tüpfel festzustellen. Die R_f-Werte von Narcotin, Thebain und Atropin sind sehr verschieden bei guter Tüpfelausbildung. Die Methode ist nicht allgemein anwendbar, weil die zu trennenden Substanzen in Wasser löslich und in einer organischen Phase ziemlich löslich sein müssen und die Dauer der Trennung einschließlich der Ausbildung der stationären Zone 48—96 Std und mehr beträgt. H. Freytag.

Flüchtige aliphatische Alkohole können nach D. F. Meigh[1] in Form ihrer 3,5-Dinitrobenzolderivate papierchromatographisch in Mengen größer als 10^{-7} Mol getrennt und bestimmt werden. Für die Chromatographie dient das Papier Whatman Nr. 1, das mit einer Methanollösung von 20 mg/l Rhodamin 6 GBN, 500 getränkt und bei 100° C getrocknet wird. Die Dinitrobenzolderivate in Benzollösung werden in üblicher Weise auf das Papier gebracht, am Abend in die mit Methanol-Heptan gesättigte Atmosphäre der Kammer gebracht und am nächsten Morgen mit Heptan in absteigender Technik entwickelt. Die Lösungsmittelfront bewegt sich in $1\frac{1}{2}$ Std 25 cm bei 20° C. Die Nitrobenzoate erscheinen im UV-Licht als dunkle Flecken auf gelb fluorescierendem Untergrund. Folgende R_f-Werte der Dinitrolbenzolverbindungen wurden festgestellt: *Methanol (0,24), Aethanol (0,39), Propanol (0,46), Isopropanol (0,51), Butanol (0,57), Isobutanol (0,61), 2-Methyl-1-propanol (0,55), Pentanol (0,66), 3-Methyl-1-butanol (0,65), Hexanol (0,72).*
W. Grütz.

J. L. Buchan u. R. I. Savage[2] bestimmten den *Maltosegehalt in konvertierter Stärke* papierchromatographisch nach der Methode von S. M. Partridge[3] sowie H. C. S. de Whalley, N. Albon u. D. Gross[4]. — Auf 42 cm langen Papierstreifen (Whatman Nr. 4) wird 11 cm vom Ende entfernt die Substanz (5 μl) mittels Mikropipette aufgebracht, so daß mehrere Proben stets den Abstand von 2,5 cm nicht unterschreiten. Dann wird in üblicher Weise im Trog nach dem Absinkverfahren mit einem Gemisch von 60 Volumteilen n-Propanol, 10 Teilen Äthylacetat und 30 Teilen Wasser 16–18 Std chromatographiert. Das Chromatogramm wird sorgfältig in einem Ofen bei 80° C getrocknet, der mit bewegter, erhitzter Luft überall eine auf 2–3° C gleichmäßige Temperatur garantiert. Mit einem Lösungsgemisch aus 5 Volumteilen 4%iger Anilinlösung in Alkohol, 5 Volumteilen frisch bereiteter 4%iger Lösung von Diphenylamin in Alkohol und 1 Volumenteil sirupöser Phosphorsäure wird gleichmäßig und schnell beiderseits besprüht, bis das Papier feucht — aber nicht naß — ist und dann abermals 10 min im Ofen getrocknet. Aldosen sind dann als blaue, blauviolette oder blaugrüne, Ketosen als braune Flecken sichtbar, deren Intensität im durchfallenden Licht durch Vergleich gemessen wird. 5 μl 0,2%iger Maltoselösung stellen die untere Nachweisgrenze dar.
K. Cruse.

[1] Nature (London) **169**, 706 (1952).
[2] Analyst (London) **77**, 401 (1952). Laborat. Custom House, London.
[3] Biochemic. J. **42**, 238 (1948).
[4] Analyst (London) **76**, 287 (1951); vgl. diese Z. **136**, 143 (1952).

Die Papierchromatographie fettlöslicher Verbindungen, wie höherer Fettsäuren, Chlorophylle, Carotinoide, fettlöslicher Vitamine, Sterine, höherer Alkohole, Kohlenwasserstoffe, Terpene usw. ist nach den Feststellungen von J. Spiteri und G. Nunez[1] ausführbar, wenn als mobile Phase Methyl-, Äthyl- oder Propylalkohol in verschiedenen Konzentrationen, und als stationäre Phase wasserunlösliche Substanzen wie Triglyceride, Chlornaphthalin, Bromnaphthalin usw. verwendet werden, in welchen sich die zu untersuchenden Stoffe lösen. Der die stationäre Phase darstellende Stoff wird durch Waschen mit Lösungsmittel der beweglichen Phase gereinigt. Die stationäre Phase wird in verschiedenen Mengen in Toluol gelöst, das Papier wird mit dieser Lösung getränkt. Nach dem Abtropfen und Trocknen ist eine bestimmte Menge der stationären Phase auf dem Papier fixiert. Zur Chromatographie, die sonst wie üblich ausgeführt wird, eignet sich am besten Propylalkohol, weniger Äthylalkohol, am schlechtesten Methylalkohol. Die Entwicklung der Tüpfel erfolgt durch 1—2 min langes Tauchen der Papiere in frisch bereitete ammoniakalische Silberlösung, Abwaschen mit destilliertem Wasser, Überführung des durch Fettsäuren fixierten Silbers in Chlorid mit Hilfe verdünnter Salzsäure und des Chlorids in Sulfid durch Eintauchen in eine verdünnte Ammoniumsulfidlösung. Die Tüpfel erscheinen schwarz auf grauem Grunde. Für jede Konzentration der stationären und der Alkohollösung lassen sich Trennungskurven bestimmen. Als Beispiel werden die R_f-Werte von *Laurin-, Myristin-, Öl-, Palmitin- und Stearinsäure* mitgeteilt. Zu ihrer Bestimmung wurde die stationäre Phase mit einer Lösung von 15 ml Olivenöl in 100 ml Toluol hergestellt. Mobile Phase waren 80—95Vol°$_0$ige Äthylalkohollösungen. H. Freytag.

Zur chromatographischen Bestimmung der α-Ketosäuren in Blut und Urin benutzen D. Seligson und B. Shapiro[2] die 2,4-Dinitrophenylhydrazone, die schon von D. Cavallini, N. Frontali und G. Toschi[3] verwendet worden sind. Nach Enteiweißung mit Natriumwolframat und Schwefelsäure wird das Filtrat von 5 ml Blut oder einer entsprechend vorbehandelten Harnprobe mit 2 ml Hydrazin-Reagens (5 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazin je ml 6 n Salzsäure) 30 min bei 25° C behandelt. Dann schüttelt man 3mal mit je 15 ml Chloroform-Äthylalkohol (4:1) aus, extrahiert die vereinigten Chloroformauszüge mit n Na_2CO_3-Lösung und wäscht den Sodaauszug nochmal mit Chloroform-Alkohol. Die Carbonatlösung wird dann mit 5 ml 6 n Salzsäure angesäuert, die Hydrazone werden mit 3 Portionen Chloroform-Äthylalkohol extrahiert und die Extrakte im Luftstrom eingedampft. Den Gesamtrückstand nimmt man in 0,3 ml Aceton auf und trägt auf einen 8 cm breiten Papierstreifen auf, der vorher mit Hydrogencarbonat imprägniert war. Das Gefäß wird mit 3 weiteren Portionen von je 0,2 ml Aceton ausgespült, der Papierstreifen getrocknet und im absteigenden Chromatogramm entwickelt. Die R_f-Werte sind für *α-Ketoglutarsäure* 0,04, für *Oxalessigsäure* 0,06, für *Brenztraubensäure* 0,62 mit einem schwachen Streifen bei 0,80, welcher einem Isomeren entsprechen könnte und 0,91 für *Phenylbrenztraubensäure*. Zur quantitativen Bestimmung werden die Flecken mit n Natronlauge eluiert und die rote Farbe der erhaltenen Lösungen wird bei 455 mμ gemessen. Das Beersche Gesetz ist erfüllt. Die Autoren finden in 100 ml Blut 1 μ-Mole α-Ketoglutarsäure und 6,2 μ-Mole Brenztraubensäure. Ihre Werte sind bedeutend niedriger als die anderer Autoren. Bei Neuroblastomen mit Metastasen in der Leber und jugendlichem Diabetes werden stark erhöhte Werte gefunden.

[1] C. R. Acad. Sci. (Paris) **234**, 2603 (1952).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 754 (1952). G. S. Cox Medic. Res. Inst., Univ. of Pennsylvania, Philadelphia, Pa.

[3] Nature (London) **163**, 568 (1949); **164**, 792 (1949).

Eine Ultramikromethode zur quantitativen Bestimmung der Aminosäuren beschreibt EUNICE F. WELLINGTON[1]. Es gelingt, alle Aminosäuren aus dem Hydrolysat von 300 μg Eiweiß zu bestimmen. Die Chromatogramme werden zweidimensional entwickelt und nach dem Trocknen mit 2%iger Ninhydrinlösung (in absolutem Äthanol) besprüht. Die sich entwickelnden Farbflecken werden ausgeschnitten, eluiert und die Farbe wird gemessen. Sie ist abhängig von der Ninhydrinkonzentration, die deshalb konstant gewählt werden muß. Die Hydrolyse erfolgt mit dem 50fachen Volumen konstant siedender Salzsäure in 16 Std in einem Glycerinbad bei 110 bis 112° C. Um Cystein, Cystin und Methionin zu den entsprechenden Sulfonsäuren bzw. Sulfonoxyden zu oxydieren, wird das gefärbte Hydrolysat mit $^1/_5$ seines Volumens 30%igem Wasserstoffperoxyd versetzt und nach 4 bis höchstens 5 Std weiterverarbeitet. Die Chromatographie erfolgt an zylindrischen Rollen von WHATMAN Filterpapier Nr. 1 und 4 zuerst mit einer Mischung von 60% Äthanol, 20% tertiärem Butanol, 5% NH_4OH-Lösung (D 0,90) und 15% Wasser. Senkrecht zur ersten Richtung erfolgt die Entwicklung durch mit Phenol gesättigtem Wasser in einer Atmosphäre, die mit HCN und Ammoniak gesättigt ist. Nach jedesmaligem Trocknen bei 25° C über 6 bzw. beim 2. Lauf 24 Std hin und dem Besprühen mit 2%iger alkoholischer Ninhydrinlösung werden die Papiere in der Dunkelheit bei 20 ± 1° C und 40 ± 3% relativer Feuchtigkeit getrocknet. Danach werden die Testflecken ausgeschnitten, mit 5 ml 50%igem wäßrigem n-Propanol eluiert und bei 570 mμ gemessen. Nur die Flecken für Prolin werden bei 350 mμ gemessen. Werden größere Ansprüche an die Genauigkeit gestellt, so muß für jede Aminosäure eine gesonderte Eichkurve angelegt werden und jedes Hydrolysat 3mal chromatographiert werden. Die so erhaltenen Mittelwerte entsprechen im wesentlichen den Angaben in der Literatur. Die Oxydation der schwefelhaltigen Aminosäuren ist notwendig, weil diese sonst mit der Asparaginsäure, Glutaminsäure und Valin interferieren. Tryptophan kann in dem oxydierten Hydrolysat bestimmt werden. Genauer ist die Bestimmung in einer gesonderten nicht oxydierten Probe. Der Fehler hält sich im allgemeinen unter 3%, beträgt aber für Histidin 6% und für Tyrosin 11%. K. HINSBERG.

Zur chromatographischen Bestimmung von p-Chlorbenzoesäure, Salicylsäure und p-Oxybenzoesäure sowie von deren Salzen und Estern, die alle zur Konservierung von Nahrungsmitteln Verwendung finden, gibt T. L. PARKINSON[2] folgende Vorschrift an: Flüssige oder in einen Brei überführbare Proben (50 g) werden mit 2 ml 5 n Schwefelsäure versetzt und mit Chloroform extrahiert (bei Prüfung auf p-Chlorbenzoesäure und p-Oxybenzoesäure werden 20 ml Äthylalkohol zugegeben). Feste Proben werden mit Wasserdampf destilliert, und das Destillat wird extrahiert. Der Extrakt wird auf dem siedenden Wasserbad zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 1 ml Äther aufgenommen. Von dieser Lösung werden Proben von 0,1 und 0,2 ml, und von einer auf das 5fache verdünnten Ätherlösung ebenfalls 0,1 und 0,2 ml auf Whatman-Papier Nr. 3 aufgebracht, so daß Mengen zwischen 0,02 und 0,2 Promille in einem einzigen Chromatogramm erfaßt werden. Über Nacht wird das Chromatogramm nach M. E. FEWSTER und D. A. HALL[3] mit Butanol-Äthanol-Ammoniumcarbonatpufferlösung (40:11:19) entwickelt, bei 150° C wenigstens 5 min getrocknet und zur Identifizierung mit einem Gemisch von Methylrot, Bromphenolblau und Phosphatpufferlösung besprüht. Benzoesäuren und ihre Derivate sind dann als Flecken kenntlich. Salicylsäure wird an der hellblauen

[1] Canad. J. Chem. **30**, 581 (1952). Forest Biol., Dep. Agricult, Sci. Service, Ottawa (Canada).

[2] Analyst (London) **77**, 438 (1952). Metal Box Comp. Ltd., Acton, London, W. 3.

[3] Nature (London) **168**, 78 (1951).

Fluorescenz im UV-Licht am unbesprühten Chromatogramm erkannt. Man kann auch wie in der Ascorbinsäurebestimmung mit 0,025%iger Lösung von 2,6-Dichlorphenolindophenol in Phosphatpufferlösung (p_H 7,2) besprühen, wo die Säuren als Flecken auf blauem Grund erscheinen. Die R_f-Werte betragen 0,59 für p-Chlorbenzoesäure und Salicylsäure, 0,50 für Benzoesäure, 0,31 für p-Oxybenzoesäure. Vergleich und Kontrolle an Standardlösung wird empfohlen.

Benzoesäure und Salicylsäure in Tomatenmark sowie alle vier Säuren in Grapefruchtsaft wurden nach dieser Methode zufriedenstellend analysiert.

Nach J. H. Freeman[1] ist die Papierchromatographie vorzüglich dazu geeignet, die bei der Reaktion von Phenol mit Formaldehyd entstehenden *Methylolphenole* (Mono-, Di- und Tri-Methylole) in ihren Gemischen qualitativ zu bestimmen[2] und beispielsweise den Reaktionsmechanismus einer Phenolharzbildung zu verfolgen. — Zur Analyse wird 1 µl der Probelösung (20—25 µg Substanz in 1 µl Methanol) in kleinsten Mengen auf Whatmann-Filtrierpapier No. 1 so aufgebracht, daß der Fleck höchstens 2 mm Durchmesser hat. Bei mehreren Proben muß ihr Abstand voneinander 20 mm betragen. Das Filtrierpapier (22 × 55 cm) wird in üblicher Weise in einen zuvor mit Lösungsmitteldampf gesättigten Tank eingehängt. Dann wird mit einem Gemisch aus n-Butanol und konzentriertem Ammoniak (4:1) so lange entwickelt (15—16 Std), bis die Lösungsmittelfront den unteren Papierrand fast erreicht hat, und R_f-Werte bestimmt werden können. Das Chromatogramm wird dann 2 min bei 50—60° C getrocknet. — Zur Kennzeichnung der Flecken wird Kupplung der Methylolphenole mit p-Nitrobenzoldiazoniumborfluorid benutzt, das, durch Diazotieren von p-Nitranilin und Fällen mit Borfluorwasserstoffsäure hergestellt, als frische 1%ige Lösung in Aceton auf das Papierchromatogramm aufgestrichen wird. Nach kurzem Trocknen werden mit 0,1n Kaliumhydroxydlösung in Methanol die Färbungen sichtbar gemacht. Nach diesem Verfahren beobachtete Färbungen und gemessene R_f-Werte sind:

	R_f		R_f
Phenol (rot)	0,93	2,4-Dimethylolphenol (lavendelfarben)	0,61
Saligenin (lavendelfarben)	0,84	2, 4, 6-Trimethylolphenol (blau)	0,34
m-Methylolphenol (Kastanienbraun)	0,81	3, 3'-5,5'-Tetraoxymethyl 4,4'-dioxydiphenylmethan (blau)	0,48
p-Methylolphenol (rot)	0,79	NaOH (braun)	0,03
2, 6-Dimethylolphenol (blau)	0,67		

Ein Unterschied von weniger als 0,04 R_f-Einheiten zeigt an, daß keine Trennung der Flecken mehr gelang. In den untersuchten Gemischen war m-Methylolphenol jedoch nie festzustellen. Die Trennung der entsprechenden Kresole gelingt nicht. Die R_f-Werte sind auf 0,01 Einheiten reproduzierbar. K. Cruse.

Zum papierchromatographischen Nachweis herzwirksamer Glucoside, Aglykone und deren Acetaten empfehlen E. Heftmann und Alma J. Levant[3] folgende Sprühreagenzien: 1. Tollens-Reagens: 100 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung, 5 ml konz. Ammoniaklösung und 50 ml 10%ige NaOH-Lösung werden kurz vor Gebrauch gemischt. Nach dem Besprühen der getrockneten Papierstreifen läßt man 5—10 min reagieren und wässert dann das Papier 30 min in einem Fixierbad (25 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ und

[1] Analyt. Chemistry **24**, 955 (1952). Westinghouse Res. Lab., East Pittsburgh, Pa.

[2] Siehe auch H. Zahn und A. Räuchle, diese Z. **138**, 357 (1953). (D. Ref.).

[3] J. biol. Chemistry **194**, 703 (1952). Nat. Inst. of Health, US-Public Health-Service Bethesda, Maryland.

15 g $K\,Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ werden in 1,5 l destilliertem Wasser gelöst). Dann spült man das Papier 30 min in fließendem Wasser und trocknet bei Zimmertemperatur. Reaktion: schwarze, dunkelbraune oder rötliche Flecken.

2. 25%ige Lösung von Trichloressigsäure in Chloroform. Nach dem Besprühen trocknet man das Papier 20 min bei 100° C und betrachtet es unter der UV-Lampe. Reaktion: gelbe oder grüne Flecken mit gelber oder rötlicher Fluorescenz.

Für die papierchromatographische Trennung der Glucoside, Aglykone und deren Acetaten bewährten sich die von O. Schindler und T. Reichstein[1] angegebenen Lösungsmittelsysteme: Chloroform-Benzol und Toluol-Propylenglykol.

Über den papierchromatographischen Nachweis einiger sympathicomimetischer Amine (Adrenalin, Sympatol, Suprifen, Ephedrin, Pervitin u. a.) berichten A. Wickström und B. Salvesen[2]. Als Lösungsmittel werden folgende Gemische verwendet: 1. n-Butanol-Wasser-Essigsäure (4:5:1). 2. n-Butanol-Toluol-Wasser-Essigsäure (10:10:5:5). 3. Äthylacetat-Wasser-Essigsäure (3:3:1), 4. Chloroform-Wasser-Essigsäure (10:5:4). — Als Sprühreagenzien zur Sichtbarmachung der Amine sind geeignet: 1. 0,5 g Bromkresolgrün in 100 ml Äthanol (blaue Flecken auf grüngelbem Grund.) 2. 0,2 g Ninhydrin + 5 ml Eisessig + 95 ml n-Butanol. Nach dem Besprühen wird 5 min bei 105–110° C getrocknet. 3. diazotiertes p-Nitranilin (für phenolische Substanzen). H. Sperlich.

Austauschchromatographie von Ionen auf phosphat-imprägniertem Papier. J. Walravens[3] versucht, Aminosäuren nicht nach dem üblichen Verteilungsprinzip zwischen 2 Lösungsmitteln, sondern durch Ionenaustausch auf imprägniertem Papier, und zwar zweidimensional, zu chromatographieren. Zu diesem Zweck wird geeignetes Papier (Whatman Nr. 1 oder 4) mit einer wäßrigen Lösung von 18,4 g Phosphorsäure + 49,6 g Harnstoff auf 100 ml getränkt, 20 min lang bei 140–142° C getrocknet, dann mit einer HCl-Lösung (10 g/100 ml) nachbehandelt und schließlich mit dest. Wasser gewaschen. Tränkung und Nachbehandlung werden durch Saugwirkung — in absteigender Richtung — vorgenommen. Das präparierte Papier besitzt eine Austauschkapazität von 3,5–4 mval/g oder etwa 0,04 mval/cm². Es eignet sich nach den Angaben des Verfassers vorzüglich zur Trennung von Aminosäuren etwa in der Größenordnung 10 µg. Zweckmäßige Bedingungen: Absteigende Technik mit 0,1 n Salzsäure als Eluans. Der Nachweis erfolgt mit 0,2%iger Ninhydrinlösung in Pyridin, die man wie üblich aufsprüht, woraufhin 10–15 min bei 80 bis 90° C zu trocknen ist. Die Sauberkeit und Haltbarkeit der Farbeffekte (infolge des HCl-Gehalts) werden besonders hervorgehoben. R. Klockmann.

Die Anwendung und die neu eröffneten Möglichkeiten einer kombinierten radiochemischen und chromatographischen Technik werden von F. P. W. Winteringham, A. Harrison u. R. G. Bridges[4] in einem Aufsatz behandelt. Das Prinzip der Methode besteht bekanntlich darin, eine oder mehrere zu analysierende Substanzen mit radioaktiven Atomen zu markieren und diese dann auf einem Papierstreifen radiometrisch zu bestimmen. Das Markieren organischer Verbindungen mit Radioisotopen kann durch Biosynthese, durch Austauschreaktion oder Synthese erfolgen. Aber auch inaktive Substanzgemische, z. B. Br-Homologe des DDT, können auf ähnliche Weise radiometrisch untersucht werden. Man hat dann das fertige Chromatogramm auf dem Papierstreifen im Pile mit Neutronen zu aktivieren. (Aus dem stabilen $^{81}Br^{(n,\gamma)}$ entsteht das Radioisotop ^{82}Br.) Die induzierte Radioaktivität des Broms wird mit dem Zählrohr lokalisiert und gemessen. Auch

[1] Helv. chim. acta **34**, 108 (1951).
[2] J. Pharmacy Pharmacol. **4**, 631 (1952). Univ. Oslo.
[3] Arch. int. Physiol. **60**, 191 (1952). Freie Univ. Brüssel.
[4] Analyst (London) **77**, 19 (1952). Pest Infestation Lab., Slough, Bucks.

mit anderen Halogenatomen und mit dem S-Atom ist eine derartige Bestimmung durchführbar. Schließlich wird von den Autoren noch die Meßapparatur detailliert besprochen. Zählung im GEIGER-MÜLLER-Zählrohr und Fortbewegung des Papierstreifens, der auf eine große Trommel aufgespannt ist, geschehen vollautomatisch.

Auch auf die Korrekturen für die Geschwindigkeit der Trommel, für die Zählrate, für Untergrund usw., die bei einer exakten Bestimmung notwendig werden, gehen die Verf. ein. An Hand von einigen Radiochromatogrammen wird die Leistungsfähigkeit der Methode demonstriert. W. HERR.

Zur automatischen Radioaktivitäts-Bestimmung von Papierchromatogrammen wird von L. B. ROCKLAND, J. LIEBERMAN u. M. S. DUNN[1] der Bau eines Gerätes beschrieben, das gegenüber den gebräuchlichen Apparaten den Vorteil größerer Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit besitzt. Zählung im Zählrohr und Probenwechsel, d. h. Vorrücken des Papierstreifens um einen einstellbaren Segmentbetrag, geschehen vollautomatisch. Schaltung und technische Einzelheiten der Apparatur werden eingehend behandelt. Danach zu urteilen, ist das Gerät relativ einfach konstruiert und mit erschwinglichen Mitteln zu bauen. Die so erhaltenen Diagramme zeigen beispielsweise die Verteilung von Glycin-2-^{14}C auf dem Streifen und sind mit dem in Blindversuch mit Ninhydrin angefärbten Flecken identisch. Obwohl der Apparat nur zur ^{14}C-Bestimmung eindimensionaler Chromatogramme verwendet wurde, ist er doch auch für energiereiche β-strahlende Isotope und für geschnittene 2-dimensionale Chromatogramme brauchbar. W. HERR.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Die Bestimmung von kleinen Mengen Magnesium, die gewöhnlich gravimetrisch als Magnesiumammoniumphosphat vorgenommen wird, läßt sich, wie D. BOURDON[2] empfiehlt, bequem, schnell und sicher durch Titration des erwähnten Mg-Salzes mit Salzsäure und Bromkresolgrün als Indicator durchführen, wobei der Indicatorumschlag (p_H 4,4) gerade bei der ersten Säurestufe des Phosphats erreicht wird. Der Bromkresolgrünindicator ist wegen seiner Empfindlichkeit anderen Indicatoren vorzuziehen. Die Ergebnisse streuen etwa um $\pm$ 1% bei Anwendung von 0,3—6,0 mg Mg.

Verfahren. Aus 10 ml der auf Mg zu prüfenden Lösung, die nach Befreiung von Fe, Al und Ca auch keine nennenswerten Mengen von Oxalat-Ionen enthalten darf, erzeugt man in einem konischen Zentrifugierröhrchen in üblicher Weise den feinkristallinen Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat. Man schleudert ihn nach 4stündigem Stehen ab, nimmt ihn mit 5 ml 1:4 verdünnter NH_3-Lösung digerierend auf und wäscht auf dem Filter erst 3mal mit je 3 ml 95%igem Alkohol und zuletzt mit 1 ml Äther oder Aceton. Nach etwa 1 Std löst man den Niederschlag mit einem genau gemessenen Überschuß von 0,05—0,02 n Salzsäure (je nach Menge des Phosphats), wenn nötig auf dem Wasserbad. Sodann titriert man mit 0,02—0,01 n Natronlauge unter Zusatz von 0,1 ml Bromkresolgrün (0,2%ige Lösung in 50%igem Alkohol) bis zur hellgrünen Farbe (p_H 4,4) zurück. Als Vergleichslösung benützt man einen Puffer von p_H 4,4 (Natriumcitrat-Salzsäure nach SÖRENSEN oder Kaliumhydrogenphthalat/Natronlauge nach CLARK und LUBS).

H. ZELLNER.

[1] Analyt. Chemistry **24**, 778 (1952). Univ. Los Angeles, Calif. (USA).

[2] Chim. analytique **34**, 221 (1952). École Nationale d'Agricult., Rennes.

Acidimetrische Bestimmungsmethoden von Germanium sowie von o-Diphenolen gründet P. Bévillard[1] auf die Beobachtung, daß beim Zusammenmischen einer Germaniumoxydlösung mit der Lösung eines o-Diphenols eine beträchtliche Erniedrigung des p_H-Wertes eintritt[2]. Liegt das o-Diphenol gegenüber GeO_2 im Überschuß vor, so verbraucht man zur Neutralisation der entstandenen Säure 2 Mole Lauge für 1 Atom Germanium. Wird umgekehrt GeO_2 im Überschuß angewendet, so beträgt der Laugeverbrauch 2 Mole Lauge auf 3 Mole o-Diphenol. Dies spricht für die Bildung einer Phenolgermaniumsäure von der Zusammensetzung

in der Lösung. Der Verf. konnte Salze dieser Säure mit Ammonium, Pyridin, Chinolin sowie Eisen(II)- und Zink-Phenanthrolin in festem Zustande isolieren. Als Phenole wurden Brenzcatechin, Pyrogallol, Oxyhydrochinon und 1,2- sowie 2,3-Dioxynaphthalin angewendet. Zur *Germaniumbestimmung* versetzt man die zu untersuchende Lösung mit einem Überschuß an Brenzcatechin und titriert mit Lauge entweder visuell mit einem bei p_H 6 umschlagenden Indicator oder potentiometrisch. Man kann die Säure auch nach Zusatz von Jodid-Jodat jodometrisch bestimmen. *o-Diphenole* können durch Zugabe eines Überschusses an Germaniumoxydlösung und Titration mit Lauge und Bromkresolpurpur als Indicator bestimmt werden.

W. Gottwald.

Thorium. *Ein Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen Thorium im Monazitsand* u. dgl. durch Trennung von den Ceriterden mittels *Zimtsäure* geben K. V. S. Krishnamurty und Ch. Venkateswarlu[3] an. Praktisch gelingt die Trennung noch bei 2000fachem Überschuß der Ceriterden in einer einzigen Operation. Die meisten zweiwertigen Elemente sowie Aluminium stören nicht, ebensowenig stört Chrom, das nur den Thoriumniederschlag leicht verfärbt; Sn, Ti, Fe^{III}, V, Zr, U dagegen verunreinigen die Fällung mehr oder weniger stark. *Arbeitsweise.* Zur Lösung der Nitrate von Thorium und der Ceriterden, die man auf 50 ml verdünnt und gegen Kongorot neutralisiert, fügt man 1,5 ml n Salpetersäure und kocht, wobei sich ein p_H-Wert von 2,0—2,6 einstellen soll. Unter beständigem Rühren setzt man nach und nach 100 ml heißer wäßriger 0,4%iger Zimtsäure zu. Bei gelindem Erhitzen setzt sich innerhalb 15—20 min die flockige Ausscheidung von Thorium ab. Man filtriert, wäscht dekantierend mit 0,01 n Salpetersäure, die im Liter 1 g Zimtsäure enthält, bis Cer im Filtrat nicht mehr mit Wasserstoffperoxyd nachweisbar ist, schließlich noch 2—3mal mit Wasser, verascht naß und glüht zum ThO_2. Bei sehr geringer Thoriummenge gegenüber den seltenen Erden soll das Fällreagens 1%ig sein.

Als weiteres Reagens zur Thoriumbestimmung im Monazitsand wurde von K. V. S. Krishnamurty und A. Purushottam[4] *Vanillinsäure* gefunden, die bei einem p_H-Wert von etwa 3,6 in einer einzigen Fällung eine von den meisten zweiwertigen Elementen nicht gestörte Fällung ergibt. Ebensowenig stören Aluminium und

[1] C. R. Acad. Sci. (Paris) **235**, 880 (1952).

[2] Frühere Untersuchungen der Germaniumreaktionen mit Phenolen vgl. A. Tchakirian und P. Bévillard: C. R. Acad. Sci. (Paris) **233**, 256, 1033, 1112 (1951); P. Bévillard: C. R. Acad. Sci. (Paris) **234**, 216 (1952); vgl. diese Z. **137**, 227 (1952/53).

[3] Recueil Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **71**, 668 (1952). Andhra-Univ. Waltair (Indien).

[4] Recueil Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **71**, 671 (1952). Andhra Univ. Waltair (Indien).

seltene Erden. Dagegen ergeben Kupfer eine grün opalisierende und Eisen(III) eine tiefviolette Verfärbung bzw. einen violetten Niederschlag; weiter stören Zr, Ce^{IV}, V^{IV}, Ti^{IV}, U^{VI}. - *Vorschrift.* Man verwendet 10 ml einer gegen Kongorot neutralen Lösung von etwa 7 g Thoriumoxyd im Liter, die bis zum 16fachen Gewicht Ceriterden enthalten kann, aber frei von Phosphat und störenden Elementen sein muß, verdünnt in einem 250 ml-Becher auf 100 ml und fügt 10 - 15 g Ammoniumchlorid hinzu. Zur kochenden Lösung gibt man unter beständigem Rühren 100 ml Reagens (20 g Vanillinsäure und 2,5 g Ammoniumacetat gelöst in 1 l Wasser). Zur quantitativen Ausfällung von Thorium ist es nötig, einen p_H-Wert von 3,6 einzuhalten. Nach Fällung eines weißen bis lederfarbenen, gelatinösen Niederschlags kocht man noch 2 min weiter und läßt dann 20 min auf einem Wasserbade absetzen, worauf man die klare Flüssigkeit abdekantiert, den Niederschlag filtriert und mit 0,5%iger Vanillinsäurelösung, die in 2%iger Ammoniumchloridlösung gelöst ist, und endlich mit heißem Wasser wäscht. Man glüht zur Gewichtskonstanz von ThO_2.

H. Zellner.

Arsen. *Die titrimetrische Arsenbestimmung mit Bromatlösung* bei 80° C ist nach O. J. Kew, M. D. Amos und M. C. Greaves[1] nur dann genau, wenn die Acidität am Titrationsendpunkt in Bezug auf Salzsäure zwischen 1,2 und 3,5 n liegt. Wie Beleganalysen zeigen, werden unter- und oberhalb der angegebenen Säurekonzentration zu niedrige Werte gefunden, was man darauf zurückführt, daß der Indicator (Methylrot oder Methylorange) in diesem Fall ausgesprochen träge reagiert.

H. Schmidt.

Über eine absorptiometrische Bestimmung von Arsen als 12-Molybdänarsensäure im Ultraviolett durch Extraktion mit Butanol berichten C. Wadelin und M. G. Mellon[2]. *Ausführung:* Eine phosphatfreie Probe, die max. 1 mg As in 20 ml enthält, wird auf einen p_H-Wert zwischen 5 und 9 eingestellt, mit 10 ml Molybdatlösung versetzt (die in 500 ml 5 g $Na_2MoO_4 \cdot 2\,H_2O$ und 84 ml konz. Salzsäure enthält) und mit 20 ml n-Butanol im Scheidetrichter 30 sec geschüttelt. Nach Abtrennen der wäßrigen Phase wird diese nochmals mit 20 ml Butanol 30 sec lang extrahiert, und beide Extrakte werden im 50 ml-Meßkolben mit Butanol aufgefüllt. Die Messung erfolgt gegen einen Blindansatz bei 370 mμ in 10 ml-Küvetten. Enthält die Probe bis zu 2 mg Orthophosphat, so verfährt man wie bereits beschrieben. Es wird nur eine stärkere Molybdatlösung zugesetzt (15 g $Na_2MoO_4 \cdot 2\,H_2O$ — 84 ml konz. HCl auf 500 ml H_2O), man extrahiert nun durch zweimalige Zugabe eines Gemisches von 3 Tl. Chloroform und 1 Tl. Butanol den Molybdänphosphorkomplex im Scheidetrichter durch zweimaliges 30 sec langes Schütteln. Danach extrahiert man wie schon bereits beschrieben den As-Komplex. Aus Proben mit größerem Phosphatgehalt muß das Arsen durch Destillation als Trichlorid abgetrennt werden. Die Bestimmung erfolgt dann im Destillat. Die Empfindlichkeit der beschriebenen Methode ist geringer als die nach der Molybdänblaumethode, sie hat aber den Vorteil, daß sie auch in Gegenwart größerer Mengen Kieselsäure und Phosphat durchgeführt werden kann. Beleganalysen wurden nicht angegeben. H. Pohl.

Zum qualitativen Nachweis und zur colorimetrischen Bestimmung vom Arsen ist nach Untersuchungen von V. Vašák und V. Šedivec[3] die Rotviolettfärbung geeignet, die Arsenwasserstoff in einer Pyridinlösung von Silberdiäthyldithiocarbamat hervorruft. Die Färbung ist mehrere Stunden beständig. Das Maximum der Lichtabsorption liegt bei 560 mμ. Ein geeignetes Silberreagens bereitet man, indem

[1] Analyst (London) **77**, 488 (1952). Melbourne Techn. College, Victoria (Australien).

[2] Analyst (London) **77**, 708 (1952). Purdue Univ., Lafayette, Indiana (USA).

[3] Chem. Listy **46**, 341 (1952) [Tschechisch]. Univ. Prag.

man 2,25 g Natriumdiäthyldithiocarbamat, das in 100 ml Wasser gelöst wurde, mit einer Lösung von 1,7 g Silbernitrat in 100 ml Wasser ausfällt, decantiert, den Niederschlag absaugt, mit Wasser wäscht, im Vakuumexsiccator trocknet, 1 g des Präparates in 200 ml Pyridin löst, filtriert und das Filtrat gegen Licht geschützt aufbewahrt. Zur Entwicklung und Absorption von Arsenwasserstoff dient die in Abb. 1 dargestellte Apparatur. Das Gasentwicklungskölbchen faßt etwa 50 ml. Als Absorptionsgefäß dient ein Reagensglas (Länge 11 cm, ⌀ 1 cm) mit eingelegter Glasspirale. Es wird mit 3 ml Silberreagens gefüllt. In den horizontalen, zerlegbaren Teil des Gasentbindungsrohres wird Bleiacetatpapier getan, damit allenfalls mitentwickelter Schwefelwasserstoff zurückgehalten wird. Zwecks Nachweis von Arsen übergießt man die zu prüfende Substanz im Entwicklungskölbchen mit 20 ml Wasser (flüssige Proben verdünnt man auf 20 ml), fügt 5 ml Salzsäure (D 1,19), 2 ml 15%ige Kaliumjodidlösung, 0,5 ml Zinn(II)-chloridlösung (40 g $SnCl_2$ in 100 ml konz. Salzsäure) und nach 15 min 3 g Zinkgranalien zu. In ½—1 Std ist die Arsenwasserstoffentwicklung beendet. Bei Nachlassen der Gasentwicklung gießt man zweckmäßig noch ein wenig Salzsäure und Zinn(II)-chloridlösung nach. 2 μg Arsen verursachen Rötlichfärbung, 10 μg Rotviolettfärbung der Absorptionslösung. Mit nur 0,3 ml Silberreagens lassen sich noch 0,5 μg Arsen nachweisen. Antimonwasserstoff ruft eine ähnliche, jedoch mehr kirschrote Färbung hervor. Zur Reinheitsprüfung aller Reagenzien setzt man entsprechende Blindproben an. Zwecks colorimetrischer Bestimmung des Arsens mißt man die Lichtdurchlässigkeit der rotvioletten Absorptionslösung in der 7,5 cm-Zelle eines Lange-Colorimeters unter Vorschaltung des Grünfilters. Die Eichkurve weicht bis zu 20 μg As von einer Geraden nur wenig ab. Die Verfasser verwenden die Methode zur *Arsenbestimmung in biologischem Material* (*Blut, Harn, Leber*). R. Lang.

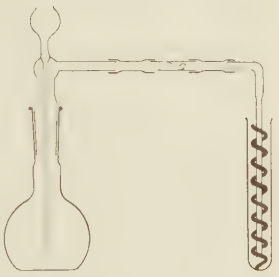

Abb. 1.
Apparat zur Entwicklung und Absorption von Arsenwasserstoff.

Spuren von Arsen in Germaniumdioxyd und -tetrachlorid kann man nach S. T. Payne[1] bis herunter zu 0,1 mg As pro kg bei 5 g Einwaage mit der Gutzeit-Methode bestimmen, wenn man sie in einigen Punkten abändert. Der große Germaniumüberschuß stört die normale Bestimmung, weil bei der Wasserstoffentwicklung aus Zink und Schwefelsäure einerseits ein Teil des Germaniums bis zum Element reduziert wird, das nennenswerte As-Mengen zurückhält und seine Überführung in AsH_3 verhindert, andererseits aber etwas Ge sich als GeH_4 verflüchtigt und, wenn auch nicht die Färbung des Quecksilberchlorids beeinflußt, so doch bei der Entwicklung mit Silbernitrat Schwärzung bewirkt. Zur Abtrennung von Ge wird daher nach Bildung eines Germaniumoxalatkomplexes das Arsen mit einer Chloroformlösung von Diäthyldithiocarbamat extrahiert. Mit elektrolytisch an einer verzinkten Kathode entwickeltem Wasserstoff reduziert man dann das As zu AsH_3. *Ausführung.* Man löst unter Erwärmen bis zum Sieden 5 g Germaniumdioxyd in einer Mischung von 17 g Oxalsäure, 200 ml Wasser und 7 ml Ammoniak. (Bei Germaniumtetrachlorid läßt man die Temperatur nicht über 50° C steigen.) Nach dem Abkühlen auf 50° C gibt man 50 ml Salzsäure (*D* 1,18) und 2 ml 20%ige Kaliumjodidlösung hinzu, um etwa vorhandenes As^V zu As^{III} zu reduzieren, und läßt 15 min bei 50° C stehen. Um dabei entstandenes elementares Jod ebenfalls wieder

[1] Analyst (London) **77**, 278 (1952). Johnson, Matthey & Co., Ltd., Wembley, Middlesex (England).

zu reduzieren, fügt man 0,5 ml 5%ige Kaliummetabisulfitlösung hinzu. Schließlich schüttelt man das Arsen mit 2mal 5 ml einer frisch bereiteten Lösung von 0,25 g 3mal aus Äther umkristallisiertem Diäthylammoniumdiäthyldithiocarbamat in 100 ml Chloroform unter Nachwaschen mit 5 ml reinem Chloroform aus. — Zu dem Chloroformextrakt fügt man 4 ml einer Mischung von 25 ml Salpetersäure, 25 ml 60%iger Perchlorsäure und 50 ml Schwefelsäure hinzu und kocht bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen ein. Nach dem Verdünnen mit Wasser auf 40 ml neutralisiert man mit Ätznatronplätzchen gegen Phenolphthalein, säuert mit 1 ml Schwefelsäureüberschuß wieder an und läßt auf Zusatz von 0,5 ml Kaliummetabisulfitlösung über Nacht stehen, um As^V zu As^{III} zu reduzieren. Den SO_2-Rest kocht man fort und füllt die Lösung in eine Elektrolysierzelle (senkrechtes Glasrohr), deren unteren Abschluß eine zuvor verzinkte Platinscheibenkathode bildet. Den Zinküberzug stellt man her durch Elektrolysieren von 40 ml einer Lösung von 95 g krist. Zinksulfat, 5 g Ammoniumsulfat und 5 ml Schwefelsäure im Liter, während 30 min bei 110 Volt. Als Anode dient ein Platindraht, der sich in einem seitlich angeschmolzenen Glasröhrchen mit tulpenförmiger, nach oben gerichteter Erweiterung befindet. Man elektrolysiert die arsenhaltige Lösung $1^1/_2$ Std mit 1,0 Amp bei etwa 65 V unter Konstanthaltung der Temperatur auf 5°C über der Zimmertemperatur. Der AsH_3 enthaltende Wasserstoff steigt in die auf die Elektrolysierzelle aufgesetzte, außerhalb des Temperaturbades befindliche GUTZEIT-Anordnung, wo er nacheinander von einem mit gesättigter Bleiacetatlösung befeuchteten Stoffstreifen und von reinem Wasser gewaschen wird und wo zuletzt das AsH_3 in einer Capillare von einem mit $HgCl_2$ imprägnierten lockeren Baumwollfaden absorbiert wird. Nach Beendigung der Elektrolyse taucht man den Faden in eine Lösung von 2 g Silbernitrat in 100 ml 10%igem Ammoniak ein. Er verfärbt sich dabei auf einer Länge, die der Arsenmenge proportional ist. — Nach jeder Bestimmung muß man die Kathode mit Salzsäure und danach noch kurz mit an Brom gesättigter Salzsäure reinigen und vor jeder neuen Bestimmung frisch verzinken. F. NEUMANN.

Das photometrische Bestimmungsverfahren von Antimon mit Methylviolett haben H. GOTÔ und Y. KAKITA[1] neu untersucht. Als Extraktionsmittel für die gefärbte Verbindung wird Amylacetat an Stelle des von M. JEAN[2] verwendeten Benzols empfohlen, weil die rein violette Amylacetatlösung bei 570 mμ eine stärkere Extinktion aufweist als die bläulichvioletten Lösungen in Benzol, Toluol oder Xylol zeigen. Unter den in der Arbeitsvorschrift angegebenen Bedingungen kann noch 0,1 μg Sb im Extrakt bestimmt werden. Von fremden Metallen stören Kupfer-Ionen am meisten, aber auch Cr^{III}, Cr^{VI}, V^V, Sn^{II}, Sn^{IV}, Mo, W, Ti, Hg wirken störend. Al, Bi, Ca, Cd, Co, Mg, Mn, Ni, Zn, As^{III}, As^V beeinträchtigen die Sb-Bestimmung nicht. — *Arbeitsvorschrift für reine Antimonlösungen.* Man versetzt 5 ml der 6 n salzsauren, 0—10 μg Sb enthaltenend Lösung mit 0,3 ml 2%iger Cer(IV)-sulfatlösung, um Sb^{III} zu oxydieren, zerstört den Ce^{IV}-Rest mit 5 ml 1%iger Hydrazinsulfatlösung und fügt 1 ml 0,2%ige Methylviolettlösung sowie 10 ml 30%ige Natriumcitratlösung zu. Die Lösung soll jetzt bläulichgrün oder grün gefärbt sein. Ist dies nicht der Fall, so bringt man sie durch Zugabe kleiner Mengen 6 n Salzsäure (wenn sie violett oder blau gefärbt ist), oder Natriumcitratlösung (bei gelber Färbung) auf den bläulichgrünen oder grünen Farbton. Nach dem Auffüllen mit Wasser auf 25 ml schüttelt man mit 5 ml Amylacetat 30 sec stark und mißt nach Schichtentrennung die Extinktion der organischen Schicht mit dem PULFRICH-Photometer (Filter S 56). Die Auswertung erfolgt an Hand einer

[1] Science Reports Res. Inst. Tôhoku Univ. Ser. A, **4**, 582, 589 (1952). Res. Inst. for Iron, Steel and other Metals.

[2] Chim. analytique **31**, 271 (1949); vgl. diese Z. **131**, 440 (1950).

Eichkurve unter Berücksichtigung eines mit den Reagenzien erhaltenen Blindwerts. Die Eichkurve ist eine Gerade.

Bestimmung von kleinen Antimongehalten in Kupfer, Blei, Eisen, Wismut, Zink, Cadmium, Nickel. Antimon wird von den anderen Metallen durch Adsorption an manganiger Säure getrennt[1]: Man löst die Probe unter Erwärmen in 20 ml Salpetersäure (1:1), verdünnt mit Wasser auf 100 ml, fügt 5 ml 5%iger $MnSO_4$-Lösung zu, erhitzt zum Sieden, versetzt mit 3 ml n $KMnO_4$-Lösung und hält bis zur Koagulation des Niederschlages im Sieden. Nach dem Filtrieren und Waschen mit heißem Wasser löst man den Niederschlag in 10 ml 2 n Schwefelsäure unter Zugabe kleiner Mengen Wasserstoffperoxyd, dessen Überschuß anschließend durch Kochen zersetzt wird. Hierauf verdünnt man auf 50 ml und wiederholt die Fällung durch Zugabe von 5 ml n $KMnO_4$-Lösung. Die wiederum abfiltrierte und gewaschene Niederschlag wird in Salzsäure (1:1) und H_2O_2 gelöst und die Lösung bis fast zur Trockne eingedampft. Man nimmt mit 20 ml konz. Salzsäure unter Erwärmen auf, verdünnt nach dem Abkühlen mit konz. Salzsäure auf 30 ml, mit Wasser auf 50 ml und führt die Sb-Bestimmung in 5 ml dieser Lösung wie angegeben aus. Im Falle der Sb-Bestimmung in Nickel, Cadmium oder Zink genügt einfache Fällung mit manganiger Säure. — *Antimonbestimmung in metallischem Zinn.* Die Trennung erfolgt mit metallischem Eisen: Man löst 1—3 g Probe in der Wärme in 20 ml konz. Salzsäure unter Zusatz von 1 ml Salpetersäure, leitet nach dem Erkalten CO_2 durch die Lösung und fügt 0,2 g Ferrum reductum unter Kühlen mit Wasser zu. Unter ständigem Durchleiten von CO_2 verdünnt man nach 20 min mit 60 ml Wasser und läßt dann 1 Std im CO_2-Strom stehen. Man filtriert, wäscht zuerst mit kaltem, dann mit heißem Wasser, behandelt Niederschlag samt Filter mit 20 ml Salpetersäure (1:1), verdünnt mit 20 ml heißem Wasser, filtriert, verdünnt das Filtrat mit Wasser auf etwa 100 ml, fügt 5 ml 5%ige $MnSO_4$-Lösung und nach dem Erhitzen 3 ml n $KMnO_4$-Lösung zu und verfährt weiter wie oben. — Beleganalysen zeigen, daß die Verfahren sehr genaue Werte geben. A. Kurtenacker.

Wolfram. *Um Wolfram nachzuweisen* entfernt R. Vanossi[2] zunächst alle Elemente, die sich in saurer Lösung abdestillieren lassen. Aus der verbleibenden Lösung wird Wolfram in Form des Thiocyanatkomplexes mit Äthylacetat extrahiert. Nach Reinigung durch Oxydation, Alkalibehandlung, Fällung der Bleisalze in saurer Lösung wird Wolfram schließlich durch die Reaktion mit Thiocyanat-Zinn(II)-chlorid, Extraktion mit Äthylacetat und Reinigung mit Fluorid identifiziert. Auf diese Art können 2,5—4,5 μg Wolfram neben 15 mg anderer Elemente nachgewiesen werden. Das Verfahren wird in allen Einzelheiten sehr eingehend beschrieben[3]. Irmgard Schweitzer.

Kleine Mengen Wolfram lassen sich mit Chrom(II)-chlorid befriedigend potentiometrisch durch Reduktion von W^{VI} zu W^{V} bestimmen, wenn nach S. E. S. el Wakkad und H. A. M. Rizk[4] zur 36%igen Salzsäure als Lösungsmittel noch etwas Citronensäure zur Komplexbildung gegeben und in CO_2-Atmosphäre titriert wird. Es können noch 5 mg W in 100 ml bis auf etwa 1% genau, größere Mengen

[1] Vgl. H. Blumenthal, diese Z. **74**, 33 (1928); S. Makishima, J. Ind. Chem. Japan **34**, 878 (1931); C. L. Luke, Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **15**, 625 (1943).

[2] An. Asoc. quím. argent. **40**, 176 (1952). Fac. Ciencias Exactas, Físic. Natur., Buenos Aires.

[3] Andere Nachweisverfahren dieser Art vgl. R. Vanossi, An. Asoc. quím. argent. **36**, 155 (1948); **38**, 117, 363 (1950); An. Soc. cient. argent. **153**, 64 (1952); vgl. diese Z. **138**, 211, 275 (1953).

[4] Analyst (London) **77**, 161 (1952). Fuad I.-Universität Kairo.

auf etwa 0,1% genau bestimmt werden. Zur Titration verwendet man ein 500 ml-Gefäß, das mit einem mehrfach durchbohrten Gummistopfen abgeschlossen ist, durch den die Bürettenspitze, der Rührer, die Elektrode, die Salzbrücke zur Kalomel-Hilfselektrode sowie die Ein- und Auslaßöffnungen für die CO_2-Leitung eingeführt sind. Die zu prüfende Natriumwolframatlösung versetzt man mit 100 ml 36%iger Salzsäure sowie 0,1 g Citronensäure und titriert mit 0,0415 n Chrom(II)-chloridlösung, die nach E. Zintl und G. Rienäcker[1] bereitet wird. Am Endpunkt tritt ein scharfer Knick auf. Die Anwesenheit von Citronensäure gestattet auch die Wolfram-Titration in Gegenwart von Phosphorsäure z. B. in *Stahlproben*. — H. Zellner.

Fluor. H. E. Bumstead und J. C. Wells[2] beschreiben eine Modifikation der *spektrophotometrischen Zirkon-Alizarinmethode*, die noch 0,1 μg Fluor je ml mit befriedigender Genauigkeit zu bestimmen gestattet. Als Reagens dient eine Lösung, die 0,30 g Zirkoniumoxychlorid, 0,35 g Natriumalizarinsulfonat, 40 ml konz. Schwefelsäure und 120 ml konz. Salzsäure im Liter enthält. — *Zur Fluorbestimmung im Urin* verdampft man die Probe in Gegenwart von $Ca(OH)_2$, verascht den Rückstand und destilliert dann im Wasserdampfstrom nach H. H. Willard und O. B. Winter[3]. Ähnlich verfährt man bei der *Fluorbestimmung in der Luft*. Die Destillate werden mit 5%iger Natronlauge gegen Lackmus sorgfältig neutralisiert. 50 ml-Anteile davon versetzt man mit 5 ml des mit Wasser im Verhältnis 1:1 verdünnten Zirkon-Alizarinreagenses, läßt zur Farbentwicklung 2 Std stehen und mißt dann die Lichtdurchlässigkeit bei 525 mμ im Beckman-Spektrophotometer unter Verwendung der 50 mm-Küvette. Eine gleichartig behandelte Lösung mit 250 μg F in 50 ml dient dazu, das Spektrophotometer auf 100%ige Durchlässigkeit einzustellen. Die Eichkurve wird mit Lösungen hergestellt, welche 0—100 μg F in 50 ml enthalten. — Für Lösungen mit größerem Fluorgehalt (bis 200 μg F in 50 ml) verwendet man ein Reagens, das bei gleichem Säuregehalt doppelt soviel Zirkonoxychlorid und Alizarinsulfonat enthält wie das oben beschriebene Reagens. Zur Einstellung des Spektrophotometers dient in diesem Falle eine Lösung mit 500 μg F in 50 ml. A. Kurtenacker.

Die Fehlerquellen, die beim Gebrauch des Silberreduktors zur Mikrobestimmung von Eisen, beispielsweise in Silicatgesteinen, auftreten, erörtern Christina C. Miller und R. A. Chalmers[4]. Die Fehler sind, wie schon von anderen Autoren[5] festgestellt wurde, hauptsächlich auf die Bildung von H_2O_2 im Reduktor zurückzuführen, wodurch die vollständige Reduktion der Eisen(III)-salze verhindert wird. Beim Aufschließen der Probe mit $KHSO_4$ im Platintiegel geht etwas Platin in Lösung, das im Reduktor zu Pt^{II} reduziert wird und bei der folgenden Titration Cer(IV)-lösung verbrauchen kann. Die Fehler werden nach Miller und Chalmers auf folgende Art vermieden: Man verwendet zum Füllen des Reduktors und zum Spülen durch Sättigen mit CO_2 vollkommen luftfrei gemachte, eisenfreie n Salzsäure. Durch einen frisch angesetzten Reduktor läßt man erst zur Entfernung von Wasser-

[1] Z. anorg. Chemie **161**, 374 (1927); vgl. auch H. Brintzinger und F. Oschatz, Z. anorg. Chemie **165**, 221 (1927).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1595 (1952). Indiana State Board of Health, Indianapolis, Ind. (USA).

[3] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **5**, 7 (1933); vgl. diese Z. **96**, 213 (1934).

[4] Analyst (London) **77**, 2 (1952). Univ. Edinburgh.

[5] C. F. Fryling und F. V. Tooley, J. Amer. chem. Soc. **58**, 826 (1936); vgl. diese Z. **111**, 427 (1937/38); J. C. Wells, Analyt. Chemistry **23**, 511 (1951); vgl. diese Z. **135**, 442 (1952).

stoffperoxyd 2 ml der Säure laufen, die einige mg Eisen(II)-ammoniumsulfat enthält, wäscht dann mit der Säure nach und bestimmt den Blindwert. Die zu untersuchende Eisen(III)-lösung, die ebenfalls n salzsauer sein soll, läßt man mit der Geschwindigkeit von 0,05 ml je 8 sec durchlaufen und wäscht mit n Salzsäure in 0,5 ml-Anteilen nach. Das Silber darf keinesfalls der Luft ausgesetzt werden. Unter Durchperlen eines CO_2-Stromes fängt man die durchlaufende Probe auf und titriert sie in CO_2-Atmosphäre mit 0,01 n Cer(IV)-sulfatlösung unter Zusatz von 0,02 ml 0,001 mol. o-Phenanthrolin-Eisen(II)-sulfatlösung als Indicator. Man bestimmt die Indicatorkorrektur und berücksichtigt auch den Blindwert. Man benutzt zweckmäßig Mikrobüretten nach A. Benedetti-Pichler[1] mit der Druckregulierungseinrichtung von E. Schilow[2]. — Das beim Schmelzen mit Kaliumbisulfat im Platintiegel in Lösung gegangene Pt^{II}-Salz reagiert langsam mit der Cerlösung und gestaltet dadurch den Titrationsendpunkt unsicher. Der Fehler wird durch Anwendung eines Goldtiegels vermieden. Im allgemeinen ist der Fehler aber auch bei Verwendung eines Platintiegels zu vernachlässigen, wenn man nur gegen den Endpunkt nicht zu langsam titriert und gleich beim ersten Indicatorumschlag abliest. — Bei Vanadin ist zur Vermeidung von Fehlern in Lösungen zu titrieren, die 5 molar in bezug auf Schwefelsäure sind. — Nach den von den Verfassern mitgeteilten Analysen gibt das Verfahren für 0,03—0,6 mg Eisen auf wenige Zehntel μg genaue Resultate. H. Zellner.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Die acidimetrische Bestimmung vicinaler Hydroxylgruppen nach St. dal Nogare und A. N. Oemler[3] gründet sich auf die Oxydation mit Perjodat und Rücktitration des Überschusses an Natriumparaperjodat, NaH_4JO_6, mit Natronlauge zu Dinatriumparaperjodat, $Na_2H_3JO_6$. Die Titration führt nur bei etwa 0° C zu einem scharfen Endpunkt, der bei p_H 9,7 liegt. — *Ausführung:* Eine Einwaage mit wenigstens 20 Milliäquivalenten an vicinalen OH-Gruppen verdünnt man in einem 250 ml-Meßkolben bis zur Marke mit dest. Wasser. 50 ml dieser Stammlösung versetzt man in einem 500 ml-Erlenmeyer-Kolben mit genau 50 ml 0,1 m Natriumperjodatlösung, läßt 20 min stehen und kühlt dann durch eingebrachte Eisstückchen auf weniger als 1° C. Dann gibt man 2 ml des Mischindicators zu (0,2% Thymolphthalein und 0,1% 1-Naphtholbenzein in 90 Vol-%igem Äthanol) und titriert mit 0,1 n NaOH-Lösung bis zum Umschlag der ursprünglich Gelborangefärbung in eine graublaue Färbung. Übertitrieren liefert Blaufärbung. In gleicher Weise wird eine Blindprobe von genau 50 ml 0,1 m Natriumperjodatlösung titriert. Parallelbestimmungen müssen auf 0,05 ml übereinstimmen. Substanzen, die eine sekundäre OH-Gruppe aufweisen, wie Glycerin, liefern bei Oxydation Ameisensäure, die bei Titration des Perjodatüberschusses mitgemessen wird. Zur Korrektur muß die Ameisensäureacidität bestimmt werden. Dazu verwendet man einen anderen 50 ml-Anteil der Probenstammlösung. Nach erfolgter Oxydation versetzt man mit 1 ml reinem Äthylenglykol, um den Perjodatüberschuß zu zerstören, fügt einige Tropfen Methylrot hinzu und titriert bei Raumtemperatur mit

[1] Diese Z. **73**, 200 (1928).

[2] Z. angew. Chem. **39**, 232, 582 (1926); vgl. diese Z. **69**, 461 (1926).

[3] Analyt. Chemistry **24**, 902 (1952). E. I. du Pont de Nemours Co., Inc., Wilmington, Del. (USA).

0,1 n Natronlauge. — In Gegenwart schwacher Basen ist die Methode undurchführbar. Ihre Genauigkeit ist durch eine mittlere Abweichung von ± 0,46% gekennzeichnet. H. Freytag.

Einen Nachweis hochaktiver Methylengruppen gründet P. F. Warfield[1] auf die folgende in der Farbenphotographie verwendete Reaktion:

Oxydationsmittel können Kaliumeisen(III)-cyanid oder Ammoniumpersulfat sein. Reaktionsprodukt ist ein Farbstoff zwischen Gelb und Grün, abhängig von der Art der aktivierenden Gruppen, die sich am CH_2-Radikal befinden. Die Substituenten in dem Phenylendiaminmolekül sind für die endgültige Färbung auch wichtig. Nicht jede vom Standpunkt der organischen Chemie aktive CH_2-Gruppe gibt die Reaktion. Notwendig dafür ist im allgemeinen die Anwesenheit zweier aktivierender Gruppen wie —CN, —COR und —COOR. Bei Fünfer- oder Sechserringen genügt häufig eine dieser aktivierenden Gruppen. Jedoch kann Phenol, das nur eine solche Gruppe aufweist, eine Färbung liefern, wahrscheinlich infolge der Resonanzstabilisierung des Phenolat-Ions. Ähnliches gilt von Naphthylaminen und Thiophenolen. Verbindungen mit aktiven Methingruppen, die sich durch Substitution des aktiven Wasserstoffs in einer aktiven Methylengruppe ableiten (—Cl, —Br, —SO_3H oder —N = N—Ar), reagieren ebenfalls positiv. Diese Gruppen werden im Verlauf der Reaktion abgespalten. Phenole und Naphthole führen zu einem blaugrünen, Cyanoacetyl- und 5-Pyrazolonverbindungen zu einem rotvioletten und Verbindungen vom 1,3-Carbonyltypus zu gelborange Farbstoffen.

Ausführung: Etwa 1 mg der zu prüfenden Substanz gibt man zu 10 ml Entwicklerlösung und schüttelt gründlich. (Der Entwickler ist eine Lösung, die im Liter 4,0 g p-Diäthylaminoanilin [oder p-Dimethylaminoanilin] und 75,0 g Natriumcarbonatmonohydrat enthält.) Hierauf versetzt man mit 1 Tropfen einer wäßrigen 10%igen Lösung von Natriumeisen (III)-cyanid. Eine rostbraune Färbung bedeutet Abwesenheit einer Verbindung mit aktiver —CH_2-Gruppe. Eine Blindprobe ist besonders dann wichtig, wenn Gelbfärbung zu erwarten ist, da diese sich schwierig unterscheiden läßt. Anstatt von Natriumeisen(III)-cyanid kann Kaliumpersulfat benutzt werden. Negative Reaktion wird in diesem Falle durch Rosafärbung angezeigt.

Die Reaktion ist sehr empfindlich. Die Nachweise gelingen meist in der Verdünnung 1:1 Million. Auch zur Colorimetrie ist die Methode verwendbar.

H. Freytag.

Die Mikro-Methylimid- (und Methoxyl-) Bestimmung, bei der durch Reaktion mit Jodwasserstoffsäure Methyljodid freigemacht wird, das man in der Vorlage gewichts- oder maßanalytisch ermittelt, führt nach Mitteilung von F. Franzen, W. Hegemann und W. Disse[2] zu erheblichen Fehlern, wenn Thiosulfatlösung als Waschflüssigkeit für die übergehenden Dämpfe angewendet wird. Die Waschflüssigkeit soll die Dämpfe von mitgeführtem Jod und Jodwasserstoff befreien, Thiosulfatlösung hält aber außerdem beträchtliche Mengen Methyljodid unter Bildung von Natriumthiosulfatmethylester, $Na_2S_2O_3 \cdot CH_3$, zurück. Dadurch ergeben sich

[1] Analyt. Chemistry **24**, 890 (1952). Ansco Res. a. Development Lab., Binghampton, N. Y. (USA).

[2] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 277 (1952). Techn. Hochsch. Aachen u. Univ. Köln.

bis zu 36% zu niedrige Werte in der Methylimid- oder Methoxyl-Bestimmung. Thiosulfathaltige Waschflüssigkeiten sind demnach zu verwerfen, man kann sie durch 10%ige Natriumantimonyltartratlösung, 5%ige sodaalkalische Hydroxylaminhydratlösung, 5%ige l-Ascorbinsäure- oder 5%ige Hydrazinlösung ersetzen. Ein kleiner Rest des Jodwasserstoffs kann in die Vorlage gelangen. Der dadurch verursachte Fehler wird durch Blindwertbestimmung ausgeschaltet oder unter die Grenze jodometrischer Nachweisbarkeit gedrückt, wenn man durch die Jodwasserstoffsäure vor ihrer Verwendung kurze Zeit einen lebhaften CO_2-Strom leitet. H. ZELLNER.

Für die Äthylenbestimmung durch Bromierung hat A. BJÖRKMAN[1] eine einfache und zweckmäßige Gaspipette entwickelt, die für Probenahme mit anschließender Analyse geeignet ist. Sie besteht aus einem 100 ml großen Pipettenkörper *a* (siehe Abb. 1), der an beiden Enden durch gut schließende Hähne *B* und *C* abgeschlossen ist. An dem einen Ende bei *B* ist eine 20 ml fassende Birne angeschmolzen, deren äußerer Auslaß mit Gummistopfen *b*, der mit einem kurzen Capillarenstück durchbohrt ist, abgeschlossen ist. Bei der Probenahme füllt man die Pipette zwischen *B* und *C* mit dem zu untersuchenden Gas unter leichtem Überdruck und gleicht anschließend den Druck durch kurzes Öffnen des Hahnes *C* aus. Dann stellt man Barometerstand und Temperatur fest. Die Birne zwischen *A* und *B* füllt man mit Wasser bzw. bei Untersuchung trockener Gasprobe mit gesättigter Calciumchloridlösung. An die Capillare *b* schließt man einen 2—$2^1/_4$ m langen Schlauch an, der unten eine Klemme trägt, mit Wasser bzw. $CaCl_2$-Lösung gefüllt ist und mit einem Gefäß am Fußboden in Verbindung steht. Man hält die Pipette mit Hahn *C* nach oben und läßt das Gas bei geöffnetem Hahn *B* in die Birne bis zur Marke bei *A* sich ausdehnen, worauf der Hahn *B* geschlossen und das in der Birne *AB* befindliche Gas durch Wasser oder Luft ersetzt wird. Das nunmehr unter Unterdruck stehende Gas in der Pipette (*BC*) wird wie folgt analysiert. — Man saugt aus der Birne 10 ml 0,8 n Kaliumbromatlösung, darauf 5 ml 20%ige Kaliumbromidlösung in die Pipette ein. In Portionen von je 1 ml läßt man dann 10 ml 10%ige Salzsäure (bei geringem Äthylengehalt nur etwa 5 ml, den Rest erst kurz vor der Titration) zufließen, wobei man jedesmal einige Minuten zur Reaktion abwartet. Schließlich folgt noch überschüssige 20%ige KJ-Lösung. Bei mangelndem Unterdruck fügt man den Rest der Säure und die KJ-Lösung unter Einblasen hinzu. Nach Durchschütteln überträgt man den Inhalt der Pipette in einen ERLENMEYER-Kolben und titriert mit 0,1 n Thiosulfatlösung. Die Äthylenmenge entspricht dann der Differenz zwischen zugesetztem und zurücktitriertem Kaliumbromat. H. ZELLNER.

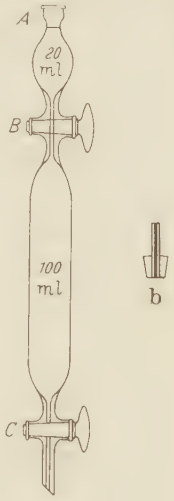

Abb. 1. Pipette zur Bromierung von Äthylen nach A. BJÖRKMAN.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Alkoholen in verdünnten Lösungen verwenden V. W. REID und R. K. TRUELOVE[2] die Reaktion mit Cer(IV)-ammoniumnitrat, die F. R. DUKE und G. F. SMITH[3] zum Nachweis beschrieben hatten.

[1] Analyst (London) **77**, 328 (1952). Billeruds AB, Säffle, Schweden.

[2] Analyst (London) **77**, 325 (1952). Petrochemicals Ltd., Partington Ind. Estate, Urmston, Manchester.

[3] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **12**, 201 (1940).

Das Reagens wird durch Auflösen von 20 g reinem Cer(IV)ammoniumnitrat in 100 ml 4 n Salpetersäure, zweitägiges Stehenlassen und Dekantieren hergestellt. Zur Ausführung versetzt man 5,0 ml der Probe in einer 1 cm-Küvette mit 2,0 ml Reagens und mißt nach genau 5 min gegen eine Blindprobe aus 5,0 ml Wasser und 2 ml Reagens unter Benutzung eines Grünfilters (z. B. Hilger Nr. 0G1). Die Auswertung erfolgt aus der zugehörigen Eichkurve. Die 5 min-Wartezeit ist einzuhalten, da insbesondere die niedrigen Alkohole weniger stabile Rotfärbungen liefern. Die Bestimmung wird durch Oxydations- und Reduktionsmittel, Sulfate sowie durch andere OH-Gruppen enthaltende Verbindungen gestört. Das Verfahren ist zur Bestimmung von Alkoholen neben anderem Material anwendbar, wenn man den Alkohol als wäßrige Lösung abtrennen kann. *Zur Bestimmung von Methylalkohol in Kohlenwasserstoffen* schüttelt man 3 Vol. Teile Probe mit 1 Vol.-Teil Wasser dreimal aus und mißt im Auszug. In *Schwefelsäure vorhandenen Isopropylalkohol* isoliert man durch Destillation nach Verdünnung mit Wasser. Aus *Äthern* sind Alkohole mit Wasser zu extrahieren. Störende organische Peroxyde bleiben bei der Destillation im Rückstand. Die *Trennung der Alkohole von Glykoläthern* erfolgt durch azeotrope Destillation. Man verwendet für Methyl- und Äthylalkohol Benzol, für Butylalkohol Toluol. Die Destillate werden dann mit Wasser extrahiert. Die Glykole lassen sich hierauf in gleicher Weise in der wäßrigen Lösung bestimmen. — Vergleiche mit der Perjodatmethode[1] zeigten eine etwas geringere Genauigkeit der colorimetrischen Methode. Sie eignet sich hauptsächlich für verdünnte Lösungen (0—5%), z. B. auch zur Bestimmung von Methylalkoholspuren in Gasen, aus denen der Alkohol mit möglichst wenig Wasser absorbiert wird. Von Polyalkoholen gibt Saccharose eine ausgezeichnet verwertbare Reaktion, während die Färbung von Dextrose nicht stabil ist. Glycerin liefert zwar eine starke, aber sehr unbeständige Färbung in verdünnten Lösungen. H. Freytag.

Natriumcetylsulfat in Mengen von 0—40 mg je Liter wäßrige Lösung bestimmen G. R. Edwards, W. E. Ewers und W. W. Mansfield[2] durch Colorimetrieren der zuvor isolierten Cetylschwefelsäure-Methylenblauverbindung in alkoholischer Lösung. Als Reaktions- und Filtriergerät dient ein oben tulpenförmig erweitertes Rohr, das im engen Teil mit Quarzsand als Filtermaterial gefüllt wird (andere Filtersubstanzen absorbieren zuviel überschüssiges Methylenblau). Das Rohr ist unten durch Schliff mit einem Glashahn verbunden. Man füllt in den tulpenförmigen Teil 10 ml einer wäßrigen Methylenblaulösung, die im Liter 0,2 g Methylenblauhydrochlorid, 50 g wasserfreies Natriumsulfat und 10 ml konzentrierte Schwefelsäure enthält, fügt 10 ml der zu untersuchenden Natriumcetylsulfatlösung hinzu, vermischt und filtriert nach 20 min den Niederschlag auf dem Sand ab. Man wäscht zuerst mit 5 ml einer 1:10 verdünnten Methylenblaulösung und dann mit 3 ml Wasser nach. Den Inhalt des Rohres einschließlich Sand spült man mit 70%igem Alkohol in einen 100 ml-Meßkolben über, wobei sich das Methylenblaucetylsulfat löst, füllt mit Alkohol derselben Stärke bis zur Marke auf und colorimetriert. Eine mit reinem Natriumcetylsulfat auf dieselbe Weise hergestellte Eichkurve verläuft, abgesehen vom Anfang (unter 10 mg im Liter), geradlinig. Bei höheren Konzentrationen als 40 mg im Liter wird die Methode wegen Verlangsamung der Filtration zeitraubend. F. Neumann.

Bei der Jodzahlbestimmung mit Mikrogrammeinwaagen von Fett auszukommen ist B. W. Grunbaum und P. L. Kirk[3] auf folgende Weise gelungen. Das Reaktions-

[1] Voris, L. G. Ellis and L. A. Maynard: J. biol. Chemistry **133**, 491 (1930).

[2] Analyst (London) **77**, 205 (1952). Commonwealth Scient. a. Ind. Res. Organisation, Melbourne (Australien).

[3] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 268 (1952). Medic. School, Univ. Berkeley, Calif. (USA).

gefäß ist 20 mm lang und 3 mm weit und hat die Form eines KJELDAHL-Kolbens. Ein Kunststoffring mit passenden Schliffen kann den Kolbenhals und eine Mikropipette starr so miteinander verbinden, daß die Pipettenspitze sich in der Mitte des kugeligen Kolbenteils befindet und dadurch keine Reagenzien an den Kolbenhals gelangen können. Ein Magnetrührwerk mit in 3 mm langer Glascapillare eingeschmolzenem Eisendraht durchmischt den Kolbeninhalt. Damit keine Fehler durch Benetzen der Gerätewandungen mit Reagenslösungen entstehen, sind Reaktionskölbchen innen, Mikropipetten und -büretten außen an der Spitze und zum Teil ebenfalls innen mit wasserabstoßendem Lack („Desicote") überzogen. Als Lösungsmittel dient Glykolmonobutyläther (Butylcellosolve). *Ausführung.* Man pipettiert 1—5 μl der Fettauflösung in Glykolmonobutyläther in das Reaktionskölbchen, verschließt den Hals durch Einbringen von etwa 25 μl Wasser, um zu verhindern, daß später Joddampf entweicht, gibt mit einer Capillarpipette durch den Wasserverschluß 1—3 μl HANUŠ-Lösung (13,2 g Jod + 3 ml Brom in 1 l Eisessig) zu der Fettlösung, spült die Pipette mit dem danach wieder im Hals verbleibenden Abdichtungswasser aus und rührt die Reaktionsmischung 10 min im Dunkeln. Danach gibt man zu dem Wasser 10 μl 5%ige Kaliumjodidlösung, schleudert alles nach unten in das Kölbchen und titriert das nicht verbrauchte Jod mit 0,01 n-Thiosulfaltlösung (zuletzt Stärke als Indicator) zurück. Unter denselben Bedingungen ermittelt man als Blindversuch den Jodwert der HANUŠ-Lösung. Bei der Prüfung der Methode an Ölen und Fetten mit bekannter Jodzahl wurden die Sollwerte gefunden. Parallelanalysen stimmten auf 1% überein. Die Methode eignet sich vor allem zur Untersuchung von Fett in kleinen Proben von Lebergewebe.

F. NEUMANN.

Die colorimetrische Bestimmung von Trichloressigsäure (TCE) gründet G. L. MILLS[1] auf die Zersetzung der Säure beim Kochen mit Natronlauge zu Chloroform und der Reaktion zwischen dem gebildeten Chloroform mit Pyridin zu einem tiefroten Komplex. Die Messungen erfolgten mit dem SPEKKER-Absorptiometer bei Grünfilter. *Ausführung.* Die etwa 5 mg TCE enthaltende Probe wird in einem Reagensglas (150×25 mm ⌀) mit 7 ml 30%iger Natronlauge versetzt und das Volumen wird auf 14 ml gebracht. Nachdem man 5 ml technisches Pyridin und 2 Siedeperlen zugesetzt hat, erwärmt man das Reagensglas mit aufgesetztem Rückflußkühler in einem Heizbad von 107° C, bis die erste rosa Färbung erscheint und hält dann noch 4,5 min bei dieser Temperatur. Nach dem Herausnehmen läßt man 10 min stehen und kühlt danach mit fließendem Wasser unter Schütteln auf 20° C ab. Man läßt die beiden Phasen sich trennen, entfernt die untere, trocknet die Pyridinschicht mit 5 g wasserfreiem Natriumsulfat und füllt 2 ml der roten, klaren Flüssigkeit in einem 50 ml-Meßkolben mit alkalischem Benzol-Alkoholgemisch (2 ml 20%ige Natronlauge und 200 ml absol. Alkohol mit Benzol auf 250 ml verdünnen) zur Marke auf. Man mißt die Farbintensität gegen einen Blindansatz in 40 mm-Küvette bei Grünfilter. Die Eichkurve wird mit steigenden Mengen 0,005 n TCE-Lösung (0—5 mg TCE in 50 ml) unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. Die Testlösung wird aus 1 n Säure nach sorgfältiger Einstellung gegen 1 n Natronlauge durch entsprechende Verdünnung hergestellt. Die Erhitzungs- und Abkühlungszeiten müssen genau eingehalten werden, weil sonst die Meßwerte zu niedrig ausfallen. Die Färbung bleibt etwa 30 min konstant. Wenn analysenreines Pyridin verwendet wird, erhält man eine andere, steilere aber gekrümmte Eichkurve. Die günstigste Erhitzungstemperatur liegt dann bei 80° C, und die Erhitzungszeit von 4—6 min ergibt die besten und konstantesten Werte, wenn

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam). Courtauld Inst. of Biochemistry, Middlesex Hosp., London W. I.

man sonst an den Arbeitsbedingungen nichts ändert. Verschiedene technische Pyridin-Sorten ergeben verschiedene, aber gradlinige Eichkurven. Es muß daher bei Verwendung einer neuen Pyridinlösung stets die Kurve kontrolliert werden. Die Reproduzierbarkeit der Meßwerte wird mit $\pm 0{,}5\%$ vom Sollwert angegeben.
H. Pohl.

Um quaternäre Ammoniumverbindungen zu bestimmen benützt J. B. Wilson[1] namentlich bei sehr verdünnten Lösungen an Stelle der offiziellen Eisen(III)-cyanidmethode die empfindlichere Fällung mittels Reinecke-Salz und Wägung des Niederschlages. Eine Reihe von bekannten quaternären Ammoniumverbindungen ergab auf diese Art zwischen 92 und 105% liegende Resultate. Nur von einem Methylchlorbenzyllaurylderivat, das mit der Eisencyanidmethode fast völlig versagt, wurden auch nach der Reinecke-Methode nur um 40% gefunden. — Zur Fällung rührt man in 100 ml, die 10—100 mg des Musters enthalten, das Reinecke-Salzreagens (0,75 g in 50 ml Wasser gelöst und filtriert) in mehreren Anteilen ein, bis die Flüssigkeit innerhalb 30 min eine nicht zu dunkle Rosafärbung bekommt. Nach einigen Stunden filtriert man den gebildeten Niederschlag in einem Sinterglastiegel ab, wäscht gründlich mit Wasser aus und saugt trocken. Dann löst man den rosagefärbten Niederschlag mit 5 ml Aceton. Etwa noch vorhandene Niederschlagsreste von grünlicher Farbe, die mit 10—12 ml Salzsäure aus dem Tiegel zu lösen sind, verwirft man. Die Acetonlösung verdampft man zur Trockene, nimmt mit etwa 10 ml warmem Alkohol auf, verdampft das Lösungsmittel, wägt den Rückstand und berechnet daraus die quaternäre Ammoniumverbindung. Im Original sind die Umrechnungsfaktoren für eine Reihe von quaternären Ammoniumbasen des Handels angegeben.

Mit Reinecke-*Salz gefällte quaternäre Ammoniumverbindungen* lassen sich nach A. H. Tillson, W. V. Eisenberg und J. B. Wilson[2] auf Grund der optischen kristallographischen Eigenschaften identifizieren. Der Brechungsindex kann nach der Eintauchmethode in verschiedene Flüssigkeiten auf 0,003 genau bestimmt werden und ermöglicht eine gute Unterscheidung der einzelnen Muster durch Vergleich mit Standardtypen. Angaben über gemessene Verbindungen mit ihren Brechungsindices finden sich im Original. H. Zellner.

Die Bestimmung von primären aromatischen Aminen durch elektrometrische Diazotierung nach der „Dead-stop"-Methode führen H. G. Scholten und K. G. Stone[3] wie folgt aus: Man gibt die Probe, die 30—40 ml 0,1 m Nitritlösung entspricht, in ein 400 ml-Becherglas, fügt 250 ml Wasser, 20 ml konz. Salzsäure und 1 g Kaliumbromid (als Katalysator) zu, bringt den Rührer und die mit Chromschwefelsäure gereinigten Platindrahtelektroden ein, setzt 0,4 Volt Spannung zwischen die Elektroden, taucht die Bürettenspitze in die Lösung und titriert langsam mit 0,1 m Natriumnitritlösung (gegen Sulfanilsäure nach dem gleichen Verfahren gestellt), so daß das Galvanometer (Empfindlichkeit 0,01 μA je mm) einen schwachen Strom anzeigt. Bei Ansteigen der Stromstärke in Endpunktsnähe unterbricht man die Titration, wartet die Ruhelage der Galvanometernadel ab und titriert vorsichtig bis zum Endpunkt weiter, der erreicht ist, wenn der Stromzeiger um 0,1 μA von der vorhin festgestellten Ruhelage vorgerückt ist. Der Endpunkt

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 455 (1952). Food Drug Administr., Fed. Sec. Agency, Washington 25, D. C.

[2] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 459 (1952). Food Drug Administr., Fed. Sec. Agency, Washington 25, D. C.

[3] Analyt. Chemistry **24**, 749 (1952). Kedzie Chem. Lab. Michigan State College, East Lansing, Mich. (USA).

ist nicht sehr empfindlich. 0,05 ml Maßlösung sind als Korrektur in Abzug zu bringen. Den Dead-stop-Endpunkt deuten die Verf. als Reduktion von salpetriger Säure an der Kathode

$$HNO_2 + H^+ + e \longrightarrow NO + H_2O$$

und als Oxydation dieser Säure an der Anode

$$HNO_2 - e \longrightarrow NO_2 + H^+.$$

R. Lang.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Für die Bestimmung kleiner Konzentrationen von Äthylen an reifenden Früchten[1] entwickelten R. E. Young, H. K. Pratt und J. B. Biale[2] ein manometrisches Verfahren. Das Äthylen wird aus einem Luftstrom von einer Quecksilberperchloratlösung absorbiert. Aus dem gebildeten Äthylen-Quecksilberkomplex wird das Äthylen mit Salzsäure wieder befreit und manometrisch gemessen. Die Dauer des Luftstromes muß so bemessen sein, daß 0,2—5,0 ml Äthylen absorbiert werden können. Zur Herstellung der Absorptionslösung verdünnt man 172 ml 70%ige Überchlorsäure auf etwa 250 ml, löst darin 54,2 g rotes Quecksilberoxyd, filtriert und füllt auf 1 l auf. Je nach Menge des zu bestimmenden Äthylens bringt man 15 oder 25 ml der Lösung in ein Absorptionsgefäß, das aus einer oben kugelförmig erweiterten Proberöhre von 22 oder 25 mm ⌀ besteht. Um Schaumbildung und damit feine Verteilung der Absorptionslösung beim Durchleiten von Luft zu veranlassen, werden der Lösung 1—3 Tropfen n-Butylalkohol zugefügt. Das Absorptionsgefäß wird in einem Eisbad bei 0° C gehalten. Dem Absorptionsgefäß vorgeschaltet ist ein Kölbchen, in dem sich 1—2 ml mit Wasser gesättigter n-Butylalkohol befindet. Davor befindet sich das Gefäß mit den zu untersuchenden Früchten. Man leitet Luft mit einer Geschwindigkeit von 200 bzw. 300 ml/min durch die Apparatur. Nach Beendigung der Absorption wird ein aliquoter Teil der Absorptionsflüssigkeit in eine Warburg-Apparatur mit Mikromanometer übergeführt und mit 2n Salzsäure zersetzt. Man benötigt mindestens 4 Mole HCl für ein g-Ion Quecksilber. Nach 15 min langem Schütteln kann die Menge des gebildeten Gases abgelesen und auf Normaldruck und -temperatur korrigiert werden.

Mit dieser Versuchsanordnung können Äthylenkonzentrationen von 0,5—0,05 Teilen pro Million absorbiert und Mengen von 0,2 ml Äthylen mit einer Genauigkeit von 5% bestimmt werden. Durch die Methode werden zwar alle gasförmigen Olefine erfaßt, jedoch kommt bei dem zu untersuchenden pflanzlichen Material nur Äthylen als gasförmiges Olefin vor. Andere flüchtige Stoffe, die bei reifenden Früchten auftreten, wie Alkohole, Aceton, Ester und organische Säuren wie auch Kohlenmonoxyd und Acetylen, stören die Bestimmung nicht. W. Grütz.

Zur chromatographischen Bestimmung von Traubenwein bei Gegenwart von Obstwein empfehlen P. W. Simonds u. M. J. Pro[3] eine Methode, die auf der von K. G. Hamill u. P. W. Simonds[4] gemachten Beobachtung beruht, daß das

[1] Vgl. auch F. Stitt, A. H. Tjensvold und Y. Tomimatsu, Analyt. Chemistry **23**, 1138 (1951); vgl. diese Z. **138**, 301 (1953).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 551 (1952). College of Agricult., Univ. Los Angeles u. Davis, Calif., (USA).

[3] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 796 (1952). Alcoh. Tobac. Tax Divis., Bur. Intern. Revenue (USA).

[4] J. Assoc. off. agric. Chemists **25**, 220 (1942).

Adsorbat von Traubenwein auf Aluminiumoxyd unter der Analysenquarzlampe gelb fluoresciert. — *Arbeitsweise:* Man verdünnt den zu untersuchenden Wein mit dem gleichen Volumen Wasser und versetzt 10 ml der Mischung in einem Glaszylinder (19,5 cm hoch, 2,7 cm Durchmesser) mit 5 ml n Butanol. Nun bringt man in den Zylinder einen besonders geformten Filtrierpapierstreifen (Abb. 1) (WHATMAN-Filterpapier Nr. 1, 1 cm breit, 19,5 cm lang, mit einem unteren Blatt von 2,5×2,5 cm) und befestigt ihn mit Hilfe einer Pappe und einer Büroklammer so, daß er den Boden des Zylinders, nicht aber die Wandung berührt. Der Streifen trägt bei 9,5 und 11,0 cm eine Marke. Wenn das aufsteigende Butanol die 11 cm-Marke erreicht hat, entfernt man den Papierstreifen und trocknet ihn vorsichtig bei einer 80° C nicht übersteigenden Temperatur. Dann läßt man in gleicher Weise eine Mischung von 2 ml gesättigter Kaliumaluminiumsulfatlösung und 3 ml absolutem Äthanol bis zur Marke 9,5 aufsteigen und hängt den Streifen 3 min in einen Weithalskolben, der 15 ml einer konz. NH_4OH-Lösung enthält. Der Papierstreifen darf die Flüssigkeit nicht berühren! Unter einer 500 Watt-Quarzlampe (System Hanovia Chemical Manufacturing Company) mit Rotfilter Nr. Sc. 5024 kann man bei Anwesenheit von Traubenwein ein gelb fluoreszierendes Band beobachten, das gerade über der Verbreiterung des Streifens liegt.

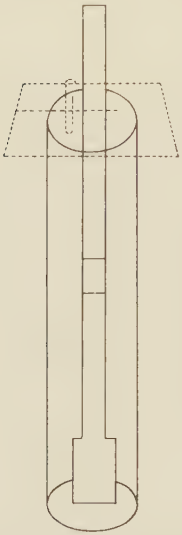

Abb. 1. Chromatographische Anordnung zum Nachweis von Traubenweinen nach SIMONDS und PRO.

Es empfiehlt sich, in gleicher Weise einen Blindversuch mit einem an Traubenwein freiem Obstwein (Standard-Brombeerwein) durchzuführen und ebenso einen zweiten Test, indem man 3,5 ml des Standardweines mit 1,5 ml des verdächtigen, Traubenwein enthaltenden Obstweines mischt. In diesem Falle geben nämlich Pfirsich-, Kirschen- und Apfelweine, die sich sonst ähnlich wie Traubenweine verhalten, keine Reaktion mehr. J. KOCH.

Für die Alkoholbestimmung in Wein wird das folgende Verfahren nach A. D. ETIENNE[1] vorgeschlagen: 10 ml des mit Kohle völlig entfärbten Weines bringt man in ein ETIENNE-Röhrchen (Abb. 2), so daß der Meniskus genau bei der 10 ml-Marke steht. Nun gibt man bis zur 30 ml-Marke das Amylalkohol-Toluol-Gemisch zu (70 ml Amylalkohol, 28 ml Toluol und 1,8 ml 10%ige Salzsäure), verschließt mit einem Stopfen und schüttelt gut um. Nach dem Absitzen der Mischung läßt sich der prozentuale Alkoholgehalt des Weines an dem graduierten Teil des Röhrchens ablesen. Bei Meßtemperaturen über 78° F (25,5° C) muß für jedes Grad 0,07% abgezogen werden,

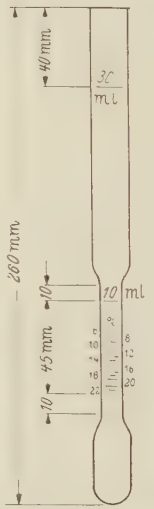

Abb. 2. ETIENNE-Röhrchen zur Alkoholbestimmung im Wein.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 69, 454 (1952). Alcohol a. Tobacco Div., Labor. Branch, U. S. Bur. of Internal Revenue, Washington, D. C.

unter 78° F ist die gleiche Korrektur zu addieren. Innerhalb von etwa 20–30° C läßt sich unter Berücksichtigung dieser Korrektur der Alkoholgehalt mit einer Genauigkeit von ± 0,5% bestimmen. J. Koch.

Gemäß dem Verhalten der Stärkearten gegenüber Röntgenstrahlen unterscheidet man nach R. Sutra[1] 2 Typen, den Getreide- und den Kartoffeltyp. Letzterer ist wenig verbreitet. Zum Getreidetyp gehören die Früchte der Cerealien und Leguminosen, der Reis, Sago und die Stärke einiger Knollen, wie Maniok, Arrowroot. Der Unterschied beider Typen besteht in der Anordnung der Spektralringe. Der Getreidetyp hat 4 deutlich erkennbare Ringe bei 5,99—5,31 - 5,00 - 3,81 Å, während der Kartoffeltyp nur einen ausgeprägten Ring bei 5,23 Å besitzt. Bei der Umwandlung von Maniok in Tapioka wird das kristalline Gefüge der Stärke soweit verändert, daß das Spektrum innerhalb der Ringe 5,99 und 3,82 Å einen großen Hof zeigt, die Ringe bei 5,99 –5,1 –3,89 Å aber noch sichtbar sind. Bei der Umwandlung von Kartoffelstärke in ein Sago ähnliches Produkt wird das kristalline Gefüge völlig zerstört. Wenn daher ein Tapioka-Diagramm keine Ringe bei 5,99 und 3,89 Å zeigt, muß man eine Fälschung mit Kartoffelstärke annehmen. J. Koch.

Die Feuchtigkeitsbestimmung in Mehlen wurde von F. Muntoni und D. Renzi[2] überprüft. Sie stellten fest, daß 60 min langes Erhitzen von 10 g Mehl in Aluminiumschalen von 85 mm Durchmesser auf 130—135° C genaue Werte liefert. Die Verzuckerung ist zwar, im Gegensatz zur Trocknung bei 105° C, stärker, aber doch noch so gering, daß die Genauigkeit der Methode nicht weiter beeinflußt wird. Die Proteine werden bei 130° C nur wenig verändert. 6 Std lange Trocknung bei 105° C bewirkt so große Veränderungen, daß ein Auswaschen des Klebers nicht mehr ausführbar ist. H. Freytag.

Zur schnellen Bestimmung der Rohfaser in Getreide empfehlen J. H. van de Kamer und L. van Ginkel[3] die Methode von Scharrer-Kürschner in folgender Modifikation: Die Probe wird auf eine Teilchengröße gemahlen, die einer Maschenweite von 0,5—0,8 mm entspricht, und die Einwaage so bemessen, daß etwa 5 - 25 mg Rohfaser in ihr enthalten sind. Man kocht mit der 8fachen Menge (aber mindestens 10 ml) an Scharrer-Kürschner-Reagens [50 g Trichloressigsäure in 1 l 70%iger Essigsäure, dazu 124 ml Salpetersäure (D 1,4) und mit 70%iger Essigsäure auf 2 l aufgefüllt] 30 min lang unter Rückfluß. Nach Abkühlen gibt man die 1,5fache Menge an Äther hinzu und mischt gut durch. Die Ätherschicht wird durch einen Buchner-Trichter mit gefritteter Filterplatte gegossen und die Ätherbehandlung noch zweimal wiederholt. Dann fügt man 25 ml kaltes Reagens hinzu, filtriert durch den gleichen Trichter und wäscht so lange mit Reagens nach, bis das Filtrat nach Zugabe von Wasser keine Trübung mehr zeigt (3 mal mit 10 ml). Nach Behandeln mit heißem Wasser (3 - 5 mal) bis zur Säurefreiheit (Lackmus!) bringt man den Rückstand auf dem Filter mit 5 ml konz. Schwefelsäure in Lösung und saugt ihn unter 5maligem Nachwaschen mit 5 ml der gleichen Säure in einen Erlenmeyer-Kolben, der 25 ml 0,2 n Dichromat-Schwefelsäure enthält (2,45 g $K_2Cr_2O_7$ gelöst in 160 ml H_2O + 120 ml konz. H_2SO_4). Nach 10minutigem Stehenlassen im siedenden Wasserbad wird der Inhalt mit 500 ml Wasser in einen Weithalskolben übergeführt, abgekühlt und mit 10 ml n Kaliumjodidlösung versetzt. Nach

[1] Ann. Falsificat. Fraudes **45**, 195 (1952). Inst. Biol. phys.-chim., Service de Biochimie.

[2] Ric. Ist. super. Sanità **15**, 296 (1952).

[3] Cereal. Chem. **29**, 239 (1952). Centr. Inst. Nutrit. Res. T. N. O. Utrecht (Holland).

10 min titriert man mit 0,1 n Thiosulfatlösung. Ein Blindversuch läuft nebenher Zur Berechnung dient die Formel:

$$\% \text{ Rohfaser} = \frac{(t_2 - t_1) \cdot N \cdot 6{,}86}{p} \cdot 100,$$

wo t_2 = Verbrauch an Thiosulfatlösung, t_1 = Verbrauch an Thiosulfatlösung in der Blindprobe, N = Titer der Thiosulfatlösung, p = Einwaage (und 6,86 der Cellulose-Faktor) sind. Liegt der Rohfasergehalt über 2%, dann empfiehlt sich eine Einwaage mit einem Rohfasergehalt von 25-150 mg. Man verfährt wie oben, legt aber später 25 ml 1,2 n Dichromat-Schwefelsäure (14,7 g $K_2Cr_2O_7$ in 160 ml H_2O + 120 ml konz. H_2SO_4) vor, füllt mit Wasser auf 500 ml auf und verwendet nur 50 ml zur Titration.

Nach den Erfahrungen der Verf. liefert ein 30minutiger Aufschluß noch nicht den erreichbaren Endwert. Trotzdem schlagen sie diese Aufschlußzeit vor, weil hierbei die besten Übereinstimmungen mit dem *Weender* Verfahren erhalten werden. Die nach dem angegebenen Verfahren ermittelten Werte stimmten gut mit der gravimetrischen Methode von Scharrer und Kürschner in der Modifikation von Thaler und Malzer überein. Bei niedrigen Gehalten liefert aber die titrimetrische Methode wesentlich höhere Werte. Die Verf. halten jedoch ihre Methode für genauer, da die gravimetrische bei kleinen Rohfasergehalten zu sehr kleinen Auswaagen und daher auch größeren Schwankungen führen müsse. L. Acker.

Über die Bestimmung des Gesamtfettes, Milchfettes und Eigehalts in Backwaren und diätetischen Nährmitteln haben H. Hadorn und R. Jungkunz[1] kritische Untersuchungen angestellt. Sie gingen aus von Erzeugnissen, deren Zusammensetzung nach der Rezeptur und den analytischen Daten der verwendeten Rohstoffe bekannt war. Die von verschiedenen Seiten gemachte Beobachtung, daß die einfache Ätherextraktion nicht zu den theoretischen Werten für den Gesamtfettgehalt und damit auch für den Milchfettgehalt (berechnet aus der Buttersäurezahl des extrahierten Fettes) führt, konnten sie erneut bestätigen und belegen. Das von J. Grossfeld[2] angegebene Säureaufschlußverfahren liefert einwandfreie Resultate, noch besser aber eignet sich wegen der leichteren Filtrierbarkeit ein Aufschluß mit einer stärkeren (4 n) Salzsäure (internationales Verfahren der Schokoladeindustrie). Durch die Behandlung mit dieser Säure werden das Milchfett und auch das Cholesterin nicht verändert, so daß nach Säureaufschluß das extrahierte Fett zur Bestimmung der Buttersäurezahl und des Eigehaltes (aus dem Cholesterinwert) verwendet werden kann. Das Cholesterin wurde dabei sowohl gravimetrisch (mit Digitonin) als auch colorimetrisch nach H. Riffart und H. Keller[3] ermittelt. L. Acker.

Für die Caseinbestimmung in Kuhmilch schlagen Ch. Dumazert u. Mireille Bozzi-Tichadou[4] ein leicht und schnell durchführbares Verfahren vor, das genaue Werte liefert. — In ein Zentrifugierröhrchen bringt man 1 ml Milch, 8 ml Cadmiumreagens (13 g kristallisiertes Cadmiumsulfat in 60,5 ml n Schwefelsäure gelöst und mit Wasser auf 1000 ml aufgefüllt) und fügt unter Umschütteln 1 ml einer 1,1 n NaOH-Lösung zu. Der entstandene Niederschlag wird zentrifugiert, 2mal mit Wasser ausgewaschen und mit 1 m 1,1 n Schwefelsäure und 5 ml Acetatpuffer von p_H 4,7 (100 ml n Essigsäure + 50 ml n NaOH-Lösung) versetzt. Casein bleibt ungelöst. Nach 2maligem Auswaschen mit der Pufferlösung wird das Casein in wenig

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. [Bern] **43**, 197 (1952). Lab. V. S. K., Basel.

[2] Z. Unters. Lebensmittel **74**, 284 (1937); vgl. diese Z. **115**, 366 (1938, 39).

[3] Z. Unters. Lebensmittel **68**, 114 (1934); vgl. diese Z. **132**, 212 (1951).

[4] C. R. Séances Soc. Biol. (Paris) **146**, 468 (1952). Lab. Chim. biol., Fac. Méd. et Pharm., Paris.

Wasser mit einigen Tropfen Natronlauge gelöst und die Lösung auf 20 ml aufgefüllt. Mit 5 ml dieser Lösung wird die colorimetrische Caseinbestimmung ausgeführt, indem man die Färbung (Biuret-Reaktion) durch 15 min lange Einwirkung von 5 ml einer frisch bereiteten alkalischen Kupfersulfatlösung [10 ml 15%ige Kupfersulfatlösung ($CuSO_4 \cdot 7\ H_2O$) + 50 ml 30%ige Natronlauge] bei 22° C herbeiführt. Schließlich wird im PULFRICH-Photometer (1 cm-Küvette) bei 540 mμ photometriert und der Caseingehalt aus einer Eichkurve abgelesen. J. KOCH.

Bestimmung des Collagengehaltes von gekochtem Fleisch. Bei vergleichenden Versuchen stellten RUTH M. GRISWOLD und FLORENCE LEFFLER[1] fest, daß das Verfahren von L. M. HARTLEY und J. L. HALL[2] für gekochtes Fleisch zu hohe Werte liefert. Es wird die Methode von O. H. LOWRY, D. R. GILLIGAN und E. M. KATERSKY[3] empfohlen und besonders auf das mehrfache Zerkleinern der Proben und Entfernen des Fettes hingewiesen. Die Autoklavierung muß auf 6 Std ausgedehnt werden. In Abänderung der Vorschrift von LOWRY wird das letzte Auswaschen mit 0,1 n Natronlauge bis zum negativen Biurettest des Filtrates durchgeführt. J. KOCH.

Wasserbestimmungen in Futtermitteln durch Trocknung bei 105° und 130° C und unterschiedlicher Trocknungsdauer sind in mehr als 1000 Untersuchungen durchgeführt worden, die von K. NEHRING[4] zusammengestellt worden sind. Bei keiner Temperatur und Trocknungsdauer konnte ein absoluter Endwert des Gewichtsverlustes erreicht werden. Es erscheint Verf. unmöglich, über den Weg der Trocknung zu allgemein richtigen Werten der Wasserbestimmung zu kommen. Die Werte der einstündigen Trocknung bei 130° C stimmten gut mit den Werten der zwölfstündigen Trocknung bei 105° C überein. Diese Werte liegen jedoch erheblich höher als bei der Trocknung nach der Vorschrift des Futtermittelgesetzes (FMG) (3 Std bei 105° C). Für die Wasserbestimmung in Futtermitteln ergibt sich die Frage, ob die Vorschriften des FMG zugunsten einer einstündigen Trocknung bei 130° C abgeändert werden sollen, die man in Anlehnung an die Untersuchungen von Getreide und Mehlen als die „richtigste" ansehen kann. W. GRÜTZ.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Literatur. K. THINIUS, *Analytische Chemie der Plaste* (Kunststoff-Analyse) (Bd. 3 der „Chemie und Technologie der Kunststoffe in Einzeldarstellungen, herausgegeben von R. Nitsche) VIII, 480 Seiten mit 30 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1952. Preis Ganzleinen DM 58.50.

In dem Buch werden zunächst die üblichen Methoden zur Untersuchung der Ausgangsmaterialien für die Herstellung der Plast-Rohstoffe (Cellulose, Proteinrohstoffe, Monomere der Vinylgruppe) behandelt. Bei den makromolekularen Plast-Rohstoffen stehen am Anfang wieder die Celluloseprodukte, wie die Äther und Ester, es folgen Casein, tierische Proteine, Harze und Öle. Bei der Besprechung der durch Polymerisation bzw. Polykondensation gewonnenen Plast-Rohstoffe (im Gegensatz zum Vorangehenden sind es eigentlich fertige, wenn auch noch unverarbeitete,

[1] Food Res. **17**, 212 (1952). Univ. Chicago.

[2] Food. Res **14**, 195 (1949); vgl. diese Z. **130**, 454 (1949/50).

[3] J. biol. Chemistry **139**, 795 (1941).

[4] Landwirtsch. Forsch. **3**, 217 (1952). Fachgruppe f. Futtermittelunters. d. ehem. Verbandes dtsch. landwirtsch. Unters.-ämter u. Vers.-anst.

Kunststoffe; der Ref.) werden die für die einzelnen Produkte speziell notwendigen Untersuchungsverfahren angegeben. Die Zusammenstellung über Erkennungsmerkmale der Plast-Rohstoffe (gemeint sind hier wieder fertig polymerisierte bzw. polykondensierte Produkte; der Ref.) soll die Grundlage bilden zu der eigentlichen Analyse der Kunststoffe. Besondere Abschnitte sind der Untersuchung von Weichmachern und Füllstoffen gewidmet.

Aus diesem Überblick geht hervor, daß der Untersuchung der niedrig- und hochmolekularen Rohstoffe und Vorprodukte ein weiter Raum gewidmet ist. Es wird also besonders der in der Herstellung stehende Chemiker reiche Anregung finden. Auf die Erläuterung allgemein gebräuchlicher Verfahren wird verzichtet, dagegen sind die der Untersuchung der Plast-Rohstoffe eigentümlichen Verfahren ausführlich und kritisch behandelt, wobei die physikalisch-chemischen Methoden den gebührenden Raum erhalten. Auch hier und im Abschnitt über die Erkennung der fertigen Produkte werden allgemeine Vorkenntnisse vorausgesetzt und auf rezeptartige Vorschriften wird oft verzichtet. Der Verfasser ist der Ansicht, daß ein starrer Analysengang auf falsche Wege führen kann. Weniger Geübte, die sich trotzdem zunächst an ein Schema halten wollen, werden auf die Veröffentlichungen in der Literatur verwiesen, z. B. auf Saechtling[1]. Dem Referenten möchte aber scheinen, daß es gut wäre, in einer Neuauflage solch systematisch geordnetes Erfahrungsmaterial mit zu berücksichtigen, da gerade auch der Ungeübte gerne zu einem Buch mit so umfassend gewählten Titel greifen wird. Der Verf. betont, daß der chemischen Identifizierung die mechanische Prüfung folgen muß, daß möglichst noch der Herstellungsgang ergründet und wenn möglich die Analyse durch die Synthese erhärtet werden muß. Das geht natürlich nur mit einer großen Erfahrung in diesem ständig wachsenden Stoffgebiet, zu dem der Verf. sehr reichhaltiges Material zusammengetragen hat. O. Sauter.

Wasseranalyse. *Zur Bestimmung der Gesamthärte von Wasser* empfiehlt J. E. Houlihan[2] die anderwärts schon mehrfach beschriebene direkte Titration mit dem Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure („Komplexon III", „Trilon B" oder „Versenate") unter Benutzung von Eriochromschwarz T als Indicator. Als Pufferlösung dient eine alkalische Borax-Natriumsulfidlösung, die im Liter 40 g Borax, 10 g Natriumhydroxyd und 5 g Natriumsulfid enthält. Vor der Titration versetzt man 25 ml des zu untersuchenden Wassers mit 0,5 ml Pufferlösung.

F. Neumann.

G. F. Smith, W. H. McCurdy jr. und H. Diehl[3] bestimmen colorimetrisch *Eisenmengen von 1—10 μg in 100 ml Roh- bzw. Trinkwasser mit 4,7-Diphenyl-1,10-Phenathrolin* (*Batho-Phenanthrolin*) mit anschließender Extraktion durch Isoamylalkohol. Die Messungen erfolgten in Nessler-Gläsern und im Beckman-Spektrophotometer Mod. B in 10 mm-Küvetten bei 533 mμ (Absorptionsmaximum). Die Reaktion ist spezifisch für Eisen(II), selbst Kupfer stört unter den angegebenen Bedingungen nicht. — Man versetzt 99 ml eisenfreies Wasser im Scheidetrichter mit steigenden Mengen Eisentestlösung (1 ml = 1 μg Fe) und gibt 2 ml 10%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung sowie 4 ml 10%ige Natriumacetatlösung zu. Der p_H-Wert der Lösung ist dann angenähert 4. Nach Zugabe von 4 ml 0,002 m Bathophenathrolinlösung erscheint sofort die rote Färbung, der Reagensüberschuß trübt die Lösung. Man extrahiert 2 mal mit je 10 ml Isoamylalkohol und vereinigt die beiden Extrakte in einer Reihe von 50 ml-Nessler-Zylindern, in

[1] Kunststoffe **42**, 21 (1952).

[2] Analyst (London) **77**, 158 (1952). Publ. Health Dep., Crossness, Abbey Wood, London S. E. 2.

[3] Analyst (London) **77**, 418 (1952). Univ. Urbana, Illinois (USA).

welchen sie mit Äthylalkohol zur Marke aufgefüllt werden. Die Trinkwasserproben werden genau so behandelt und mit der Testlösungsreihe verglichen. Von Rohbrunnenwasserproben müssen wegen des höheren Eisengehaltes entsprechend kleine Probemengen entnommen werden. Die Messungen erfolgen hier besser in einem Photometer bei 533 mμ, die Färbung erfüllt für den angegebenen Bereich (von 0—10 μg Fe/50 ml) das LAMBERT-BEERsche Gesetz. H. POHL.

Halogene in Mineralwässern bestimmen H. BALLCZO und G. MONDL[1] nach deren Anreicherung und Trennung durch Fällungsaustausch an hintereinandergeschalteten Austauschersäulen, die mit passend gewählten schwerlöslichen Silbersalzen gefüllt sind.[2] *Ausführung:* Je nach dem Halogengehalt läßt man 200—3000 g Mineralwasser, das zur Zersetzung etwa vorhandener Carbonate mit 2 n Salpetersäure auf p_H 5,4 angesäuert und einige Minuten kräftig durchgerührt wurde, mit einer Geschwindigkeit von 2—3 ml/min durch 3 untereinander angeordnete Säulen von 5 mm Weite und 40 mm Länge hindurchfließen. Die oberste Säule (I) enthält über Watte 1—2 g Silberbromid auf 2—3 mm großen Bimssteinkörnern. In ihr reagiert das im Wasser enthaltene Jod-Ion mit dem AgBr zu haftenbleibendem AgJ, und die äquivalente Menge Br^- geht in Lösung. Die mittlere Säule (II) ist mit Bimsstein-AgCl gefüllt. Hier bleiben das im Wasser ursprünglich vorhandene Br^- und das in Säule I im Austausch gegen J^- freigewordene Br^- zurück, während äquivalente Mengen Cl^- in Lösung gehen. In der untersten, mit Bimsstein + Silberdichromat gefüllten Säule (III) wird sämtliches Cl^- zurückgehalten. Bei dieser Ausführungsweise wird der Einfluß der mikroanalytisch bereits erfaßbaren Löslichkeit von Silberbromid und -chlorid durch die jeweils an der vorhergehenden Säule sich vollziehende Sättigung mit dem betreffenden Silbersalz ausgeschaltet. Zur Herstellung der Säulenfüllungen fällt man in Gegenwart ausgeglühter Bimssteinkörner etwa 0,5 n Silbernitratlösungen in der Siedehitze mit etwa gleich starken Kaliumbromid-, -chlorid- und -dichromatlösungen und wäscht möglichst unter Lichtausschluß mit Wasser halogenfrei. Die Austauscherröhrchen schützt man durch dunklen Lackanstrich gegen Licht.

Bestimmung der einzelnen Halogene. Die Füllung aus I oxydiert man mit Chlorwasser (24 Std) oder mit Brom in Eisessig + Natriumacetatlösung (30 min), wobei AgJ in lösliches Jodat übergeht, verjagt den Cl-Überschuß ganz, den Br-Überschuß größtenteils auf dem Wasserbad und reduziert den Br-Rest mit etwas Ameisensäure. Nach dem Versetzen mit 1 ml 5%iger KJ-Lösung und Ansäuern mit 1,5 ml gesättigter Citronensäurelösung titriert man das ausgeschiedene Jod mit 0,001 n-Thiosulfatlösung, wobei man zur Erhöhung der Sicherheit und Genauigkeit das Prinzip der Doppeltitration oder Kombinationstitration[3] anwendet. — In der Füllung aus II oxydiert man das AgBr zu Bromat mit 20 ml n Chlorkalklösung in Gegenwart von 5 ml Borat-Salzsäure-Pufferlösung von p_H 8,2 (30 min Raum-, danach 5 min Siedetemperatur), reduziert den Hypochloritüberschuß mit 2 ml 10%iger Natriumformiatlösung, versetzt mit 1 ml einer Lösung von je 5% KJ + KBr, säuert mit 3 ml Schwefelsäure 1:4 an und titriert das Jod auf dieselbe Weise wie vorher bei der Jodbestimmung. — Das in III befindliche AgCl löst man mit dem überschüssigen $Ag_2Cr_2O_7$ in einigen ml heißem Ammoniak, fällt das AgCl mit Salpetersäure wieder aus, reduziert das Dichromat mit 2 ml 96%igem Alkohol zu Cr^{3+} und bestimmt AgCl nach nochmaligem Umfällen aus NH_3-HNO_3 gravimetrisch. — Im Ergebnis ist der Bromwert um den Betrag zu vermindern, der dem vorher

[1] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 247 (1952). Univ. Wien.

[2] Vgl. H. BALLCZO und G. MONDL, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 997 (1951); vgl. diese Z. **134**, 393 (1951/52).

[3] H. BALLCZO, diese Z. **134**, 321 (1951).

gefundenen Jodwert äquivalent ist, ebenso der Chlorwert um die dem Jod und Brom äquivalenten Beträge. — Den Titer der 0,001 n Thiosulfatlösung kann man weitgehend konstant halten durch Sättigen mit Amylalkohol-Chloroform (1:1) und Zugeben von etwas Natriumtetraborat sowie durch Fernhalten von Thiobakterien durch Verwendung von CO_2-freiem Wasser und Vorschalten eines Natronkalkrohres und eines mit Amylalkohol getränkten Wattebausches. — Die Anwendung der neuen Methode auf natürliche Mineralwässer ergab gute Übereinstimmung mit den nach bisher üblichen Methoden gefundenen Werten. F. Neumann.

Die näheren Umstände der Bestimmung von freiem Chlor in Wasser mittels o-Dianisidindihydrochlorid, wobei die sich mit dem Redoxindicator in 25 min entwickelnde Färbung mit einem Photometer bei 450 mμ gemessen wird, untersuchten K. L. McEwen und G. A. Grant[1]. Als störend erwiesen sich nur Nitrit- und Ammonium-Ion, da diese bei Oxydation zu Nitrat aus dem Reagens über Hypochlorit Chlor in Freiheit setzen. Eisen(III)-Ion stört dagegen nicht. Zwischen p_H 4,0 und 6,0 nimmt die optische Dichte mit steigendem p_H-Wert etwas zu. Das Beersche Gesetz gilt oberhalb der Chlorkonzentration von mindestens 1 μg, darunter geht die Gradlinigkeit in eine Kurve über. Wegen ihrer Einfachheit ist die vorliegende colorimetrische Methode für laufende Untersuchungen sehr geeignet. — Bei der Bestimmung versetzt man 10 ml des auf freies Chlor zu prüfenden Wassers mit 1 ml 0,1%iger Lösung von o-Dianisidindihydrochlorid, läßt die Farbe sich in 25 min entwickeln und mißt dann die Lichtabsorption in 2 cm-Küvette im Spektrophotometer bei 450 mμ. H. Zellner.

Für die Bestimmung des Fluorgehaltes von Wasser verwenden R. Fernandez-Cellini u. J. C. Petrement[2], wie sie kurz berichten, das Anreicherungsverfahren durch Adsorption an Bleiphosphat nach O. Gübeli[3]. Aus dem Niederschlag wird das Fluor mit Perchlorsäure bei 140° C abdestilliert und in mit NaOH schwach alkalisch gemachtem Wasser aufgefangen. Man puffert diese Lösung mit Monochloressigsäure, versetzt mit dem gleichen Volumen Alkohol und titriert wie üblich mit Thoriumnitratlösung unter Verwendung von Natriumalizarinsulfonat als Indicator. Ein Blindwert wird genau so ausgeführt. — Für eine Bestimmung genügen 250 ml Wasser, der p_H-Wert des Wassers wurde vor der Bestimmung auf p_H 7,8 eingestellt. Irmgard Schweitzer.

Für die Kohlenstoffbestimmung in Metallen durch Verbrennung und Volummessung des entwickelten Kohlendioxyds empfehlen L. P. Pepkowitz und P. Chebiniak[4] einige Verbesserungen, die eine bedeutende Erhöhung der Analysengenauigkeit ermöglichen sollen. Die Verbrennung erfolgt mittels Hochfrequenz-Inductionsheizung in einem Apparat der Lindberg Engin. Co., Chicago. Die Verbesserungsvorschläge beziehen sich auf den gasvolumetrischen Teil der Apparatur. Die Innenwand der Gasbürette soll mit einer feuchtigkeitsabstoßenden dünnen Filmhaut (Dri-film 9987, einem Organo-Siliconprodukt) überzogen werden. Dadurch wird die Reproduzierbarkeit der Volumablesungen bedeutend verbessert und es verschwindet die größte Fehlerquelle der üblichen Arbeitsweise. Das von der Verbrennung kommende trockene Gas erreicht bei dem üblichen kurzen Aufenthalt über der Sperrflüssigkeit in der Bürette nicht das Wasserdampfgleichgewicht. Deshalb wird der Bürette ein mit der Niveauflüssigkeit (20%ige Natriumsulfatlösung + 5%ige Schwefelsäure) gefülltes Sättigungsgefäß vorgeschaltet. Um das Kriechen von

[1] Canad. J. Technol. **30**, 66 (1952). Defence Res. Chem. Lab., Ottawa (Canada).

[2] Rev. españ. Enferm. Apar. digest. **11**, 216 (1952).

[3] O. Gübeli, „Chemische Untersuchung von Mineralwässern". Verl. Litscher 1948.

[4] Analyt. Chemistry **24**, 889 (1952). Knolls Atomic Power Lab. and General Electric Co., Schenectady, N. Y. (USA).

Kaliumhydroxydlösung an Gummiligaturen zu vermeiden, soll die Niveauflasche niemals unter das untere Ende der Gasbürette gesenkt werden. Durch diese und weitere im Original angeführte Verbesserungsmaßnahmen kann bei den Kohlenstoffbestimmungen (1 g Einwaage) eine Genauigkeit von ± 0,003% erreicht werden. Der kleinste genau erfaßbare Gehalt beträgt 0,02% Kohlenstoff. — Das Verfahren wurde besonders an *legierten Stählen* (mit 0,25 g Zinn als Beschleuniger der Verbrennung, Sauerstoffstrom von 700 ml/min) geprüft. Es kann aber mit passenden Zuschlägen auch für andere Metalle (0,5 g Einwaage) angewandt werden, z. B. mit 1,5 g CuO-Zuschlag für Titan, 0,5 g Blei für Vanadium, 1,5 g Eisenpulver-CuO-Mischung (2:1) für Zirkonium. (Geschwindigkeit des O_2-Stroms 700—1000 ml/min.).

H. Zellner.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Cadmium in Legierungen von Kabel-Schutzüberzügen gibt R. M. Black[1] an. Sie beruht auf der Überführung der Legierung in ein Amalgam und nachfolgender Titration mit Bleiacetat, wobei Cadmium durch das mehr elektropositive Blei aus dem Amalgam verdrängt und die dabei stattfindende Potentialverschiebung mit Galvanometer gemessen wird. Man arbeitet in sauerstofffreiem Stickstoffstrom. Es lassen sich noch Legierungen mit einem Cadmiumgehalt von 0,5 mg bestimmen. Ag, Cu, Bi, Sb, Pb, Sn stören nicht wegen ihres edleren Charakters, Ni, Co, Fe deshalb nicht, weil sie im Amalgam vollkommen unlöslich sind. Außerdem kommen sie ebenso wie Zn in der Regel nur als Spurenverunreinigung vor und können deshalb meist außer Acht gelassen werden. — *Verfahren.* Man löst 1 g der Legierung in 7 ml Quecksilber bei einer Temperatur von etwas unter dessen Siedepunkt in einem besonderen Gefäß, durch das ein Stickstoffstrom geleitet wird. Während das Amalgam abkühlt, läßt man den N_2-Strom durch das Titrationsgefäß durchperlen, das mit 10 ml 2%iger Essigsäure gefüllt ist. Das Gefäß enthält am Boden eingeschmolzen ein Stückchen Platindraht für den Stromanschluß, seitlich zwei Rohransätze, einen für die Stickstoffzuleitung und einen zweiten, durch den über eine Agarbrücke Bleiamalgam als Hilfselektrode angeschlossen ist. Oben sind zwei Schlifföffnungen für die Titrationsbürette und für den Rührer angebracht. Nachdem durch die zweite Seitenöffnung das abgekühlte Amalgam eingeführt und der Stromkreis geschlossen ist, titriert man unter fortwährendem Rühren mit Bleiacetatlösung [7,5870 g $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3\,H_2O$ im Liter] und liest nach jeder Teilzugabe nach einer Wartezeit von 1 min ab. In der Nähe des Äquivalenzpunktes werden die Abweichungen immer größer, bis eventuell ein großer Ausschlag auf die andere Seite der Nullage auftritt. Aus dem Diagramm (Verbrauch an Bleiacetatlösung gegen die Galvanometerablesungen) kann der Endpunkt leicht abgelesen werden.

H. Zellner.

Eine direkte photocolorimetrische Methode der Titanbestimmung in Legierungen wird von B. G. Ivanov und S. M. Bezjajko[2] beschrieben. Man löst 0,1 g Material in einem Säuregemisch von 30 ml Schwefelsäure (1:2), 20 ml Salzsäure (1:1) und 15 ml Salpetersäure (1:1), verkocht die Stickstoffoxyde, überführt in einen 100 ml-Meßkolben und verdünnt mit Wasser bis zur Marke. Je 25 ml Lösung bringt man in zwei 50 ml-Meßkolben, gibt in jeden Kolben 3 ml Phosphorsäure und in einen Kolben noch 1 ml H_2O_2 und mißt nach 5 min im Photocolorimeter. Die Analysendauer beträgt 40—45 min gegenüber 3—4 Std nach der visuell-colorimetrischen Methode mit Kupferron. Die Auswertung erfolgt an Hand einer Eichkurve. Der relative Fehler beträgt 3—4%. Vanadin muß abwesend sein.

A. Trofimow.

---

[1] Analyst (London) **77**, 148 (1952). Brit. Insulated Callenders Cables Ltd., London, W 12.

[2] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **1950**, H. 7, 875 [Russisch].

Eine photoelektrische Halbmikrobestimmung von Antimon in Kupfer wird von A. I. Kokorin[1] beschrieben, wobei ein einfaches, vom Verfasser konstruiertes photoelektrisches Mikrocolorimeter mit einem empfindlichen Silbersulfid-Photoelement benutzt wird. — Man löst 0,25 g Einwaage in 5 ml Schwefelsäure (1:2) unter Zugabe von 1 ml konz. Salpetersäure (Überschuß vermeiden!), verdampft bis zur Bildung von SO_3-Nebeln und löst den Rückstand nach dem Abkühlen in Wasser. Je nach Sb-Gehalt versetzt man die ganze Probe oder einen aliquoten Teil (2,5—10 ml der mit Salzsäure [1:1] auf 25 ml gebrachten Lösung) mit 20 ml Salzsäure (1,19), verdünnt mit Wasser auf 50 ml, fügt 0,4—0,5 g Natriumhypophosphit zu und erwärmt zum Sieden. In die siedende Lösung wird eine gut gereinigte Spirale aus Kupferfolie (10 × 50 mm) eingetaucht und die Lösung 1 Std in schwachem Sieden gehalten. Dann wird die Folie herausgenommen, rasch durch Eintauchen in 1:19 verdünnte Salzsäure und in Wasser gewaschen und dann in einem Glas von etwas größerem Durchmesser als die Spirale mit 10 ml 0,5 n Natronlauge und 5—10 Tropfen Wasserstoffperoxyd 2—3 min gekocht. Man verdampft auf 4—5 ml, filtriert abgeschiedenes Kupferoxyd ab, versetzt das wieder eingedampfte Filtrat mit 1 ml 8 n Schwefelsäure und 4—5 Tropfen mit SO_2 gesättigtem Wasser und engt auf 3 ml ein. Nach dem Abkühlen gibt man 0,3 ml 5%ige Phosphormolybdänsäurelösung zu und erwärmt 10 min auf siedendem Wasserbad. Der Phosphormolybdänsäureüberschuß wird mit 0,7 ml 8 n Schwefelsäure zersetzt, die Lösung nach 5 min in einen 5 ml-Meßkolben übergeführt, mit Wasser bis zur Marke verdünnt und photocolorimetriert. Die Eichkurve wird unter ganz gleichartigen Bedingungen mit Standardlösungen von metallischem Antimon in konz. Schwefelsäure angefertigt. Die Eichkurve ist im Gebiet von 0,01—0,09 mg/ml Sb eine Gerade. Der relative Bestimmungsfehler übersteigt nicht 10%, die Analysendauer beträgt 3 Std.

A. Trofimow.

Thorium in Magnesiumlegierungen kann colorimetrisch mit 1-(o-Arsonophenylazo-)-2-naphthol-3,6-disulfonsaurem Natrium (abgekürzt APANS oder „Thoronol") auf etwa 2% genau bestimmt werden, wie A. Mayer und G. Bradshaw[2] berichten. Man trennt von Magnesium durch Fällung mit Ammoniak, sodann von Zirkonium durch Fällung als Oxalat. Die mitgefällten seltenen Erden stören die Thoriumbestimmung nicht. Störungen durch Fe^{III} und Ce^{IV} können durch Zugabe von Hydroxylamin beseitigt werden; Uran(IV) wird durch Perchlorsäure zu unschädlichem Uran(VI) oxydiert. *Ausführung.* Eine Lösung von 3—5 g der Legierung in konzentrierter Salzsäure (10 ml Säure für jedes Gramm der Probe) und 100 g Wasser filtriert man von ungelöstem Zirkonium durch Papierbrei ab und wäscht mit heißer verdünnter Salzsäure (1:19) aus. Nach Zusatz von 5 g Ammoniumchlorid bringt man zum Kochen, fügt vorsichtig 25 ml Wasserstoffperoxyd hinzu und macht mit verdünntem Ammoniak (1:1) gegen Lackmus eben alkalisch. Den Niederschlag läßt man absitzen, filtriert, wäscht mit verdünntem Ammoniak (1:49), nimmt den Niederschlag mit 5 ml konzentrierter Salzsäure auf und kocht, bis man eine klare und farblose Lösung erhält. Man verdünnt sie mit Wasser auf 150 ml, kocht und löst darin 10 g Oxalsäure. Nach mindestens 2 Std Stehenlassen, besser über Nacht, filtriert man und wäscht den Niederschlag gründlich mit einer Lösung, die 1 g Oxalsäure und 1 ml 11,3 n Salzsäure in 100 ml Wasser enthält. Man behandelt den Niederschlag dann im Becherglas mit 10 ml 70%iger Perchlorsäure, verdünnt mit Wasser auf 100 ml, kocht und versetzt langsam mit 0,1 n Permanganatlösung, bis die Rosafärbung mindestens 2 min bestehen bleibt. Dann entfärbt man mit ein

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 669 (1950) [Russisch].

[2] Analyst (London) **77**, 154 (1952). Magnesium Electron, Ltd., Clifton Junction, Manchester.

wenig 10%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung, setzt ein paar Tropfen davon im Überschuß hinzu, bringt die abgekühlte Lösung im Meßkolben auf 500 ml und verdünnt davon 50 ml auf 250 ml. Man entnimmt mit Pipette 25 ml, versetzt im 100 ml-Meßkolben mit 4 ml konzentrierter Salzsäure und 10 ml Reagens (0,1 g APANS in 100 ml Wasser gelöst) und füllt zur Marke auf. Die Absorption wird bei 555 mμ (Ilfordfilter Nr. 605, Gelbgrün) gemessen. Von der Ablesung zieht man die Werte eines Blindmusters aus den Reagenzien ab und wertet nach einer Eichkurve aus. H. Zellner.

Eine Schnellmethode der Bestimmung kleiner Mengen Kupfer in Zink wird von V. T. Čujko und A. Ja. Ščelkanovceva[1] beschrieben. Hierbei erfolgt die Anreicherung von Kupfer durch partielle Fällung von Zink mit Alkali und anschließend die Bestimmung von Kupfer mit Natriumdiäthyldithiocarbaminat in alkalischer Lösung. Die kleinste nach dieser Methode zu bestimmende Kupferkonzentration beträgt 0,0004%. — Eine Einwaage von metallischem Zink mit einem Kupfergehalt von 2,5—20 μg wird in verdünnter Salpetersäure (2:3) gelöst, die Lösung mit Natronlauge bis zur beginnenden beständigen Trübung neutralisiert und auf eine Zinkkonzentration von 0,2 Mol/Liter verdünnt. Man gibt dann auf je 10 ml Lösung 0,2 ml 2 n Lauge zu, schüttelt 2—3 min, zentrifugiert, gießt die klare Flüssigkeit ab, gibt 50%ige Citronensäurelösung bis zur vollständigen Auflösung des Niederschlages zu, danach 4 ml 2 n Lauge, verdünnt auf 10 ml und versetzt mit 3—4 Tropfen 0,3%iger Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung. Die entstandene Färbung wird mit Standardserien verglichen. Die Färbung der Cu-Verbindung ist 5—10 min beständig. Bei relativen hohem Kupfergehalt in Zink ist eine Anreicherung von Kupfer nicht erforderlich, jedoch trübt sich die Lösung in Gegenwart anderer Metalle bedeutend schneller als nach vorhergehender Anreicherung.
A. Trofimow.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Arsen und Antimon in metallischem Zinn beschreiben W. C. Coppins und J. W. Price[2] ein Verfahren, bei dem die zu bestimmenden Metalle nacheinander vom Zinn getrennt und dann photometrisch bestimmt werden. Arsen wird nach der Molybdänblaumethode, Antimon als Jodoantimonitkomplex bestimmt. — *Arsenbestimmung.* Man erhitzt 5 g Einwaage mit 25 ml konz. Schwefelsäure zum kräftigen Rauchen, verdünnt nach dem Abkühlen mit 15 ml Wasser und überspült in einen mit Kühler verbundenen 250 ml-Claisen-Kolben. Nach Zugabe von 10 g Natriumchlorid, 1 g Eisen(II)-sulfat, 50 ml konz. Salzsäure und Einbringen eines kleinen Knäuels Glaswolle (mit heißer Salzsäure gewaschen) in den Seitenarm des Claisen-Kolbens destilliert man 10 min, bis die Temperatur 105° C erreicht ist. Die gekühlte Vorlage enthält 25 ml Wasser und 1 ml konz. Salpetersäure. Ihr Inhalt wird nach der Destillation in ein Becherglas übergespült. Man versetzt mit 5 ml Eisen(III)-chloridlösung (1 mg Fe/Liter) und fällt das Eisen samt dem vorhandenen Arsen in der Siedehitze mit Ammoniak. Der Niederschlag wird abfiltriert, heiß ausgewaschen und auf dem Filter durch Auftropfen von 5 ml Molybdatlösung (20 g Ammoniummolybdat und 285 ml konz. Schwefelsäure im Liter) in Lösung gebracht. Man wäscht mit warmem Wasser in einen 50 ml-Meßkolben, fügt 7 ml 0,15%ige Hydrazinsulfatlösung zu, erhitzt 10 min im kochenden Wasserbad, kühlt und füllt zur Marke auf. Die Farbmessung erfolgt gegen Blindansatz mit Rotfilter (650 mμ) in 40 mm-Küvetten (für As-Gehalte von 0,0002—0,002%) oder 10 mm-Küvetten (bis 0,01% As). Mit Infrarotfilter (750 mμ)

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **1950**, H. 11, 1309 [Russisch]. Donez-Industr.-Inst.

[2] Metallurgia (Manchester) **46**, 52 (1952). Tin Res. Inst., Greenford, Middlesex, (England).

können noch Gehalte unter 0,0001% As bestimmt werden. Die Färbungen sind mehrere Stunden beständig. Zur Anfertigung der Eichkurve dient eine As_2O_3-Lösung (1 ml = 0,1 mg As), die zum Gebrauch auf 0,01 mg/ml verdünnt, mit einigen Tropfen Permanganatlösung oxydiert und dann wie angegeben weiterbehandelt wird. — *Antimonbestimmung.* Man bringt die vom Arsen befreite Lösung aus dem Destillierkolben in einen 700 ml-Schliffkolben, der 10 g Oxalsäure in 350 ml Wasser enthält, versetzt mit 1 g Natriumhypophosphit und taucht eine an einem Glasstab befestigte Rolle von Kupferfolie (20×2,5 cm) ein, die zuvor mit Salpetersäure (1:1) angeätzt und dann mit Wasser abgespült wurde. Nach 2stündigem Kochen am Rückflußkühler nimmt man die Kupferrolle heraus, spült rasch mit *frisch ausgekochtem* Wasser ab, bringt ohne Verzug in ein kleines Becherglas, bedeckt mit Wasser, gibt 1 g Natriumperoxyd zu, läßt 5 min stehen und erwärmt, bis sich die Folie dunkel färbt. Man entfernt sie dann, verkocht den Peroxydüberschuß, leitet einige Minuten H_2S in der Wärme ein, filtriert und wäscht mit verd. Ammoniumnitratlösung. Das Filter wird über die Neutralisation hinaus mit 5 ml Schwefelsäure (1:1), außerdem mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure versetzt und bis zum Rauchen eingedampft. Nach Aufnehmen mit etwas Wasser wird das Eindampfen zum Rauchen wiederholt. Man spült dann in einen 50 ml-Meßkolben, versetzt mit 10 ml Reagenslösung (100 g KJ + 20 g Natriumhypophosphit in 100 ml Wasser, täglich frisch zu bereiten) und mißt die 24 Std beständige Farbe in 40- oder 20 mm-Küvetten mit Blaufilter (430 mμ). Zum Aufstellen der Eichkurve dient eine auf 100 ml verdünnte Lösung von 0,1 g reinstem Antimon in 20 ml konz. Schwefelsäure. In 5 g Einwaage können Gehalte von 0,0005—0,02% Sb bestimmt werden; mehr als 1 mg Sb soll die zu untersuchende Lösung nicht enthalten. H. Pohl.

Zur Bestimmung von kleinen Mengen Wismut in Blei fällt man nach C. J. Hall[1] aus salpetersaurer Lösung bei p_H 1,0—1,7 das Wismut gemeinsam mit Mangandioxyd quantitativ aus, wobei das sonst störende Blei fast ganz gelöst bleibt, und bestimmt das Wismut colorimetrisch als Thioharnstoffkomplex. Die Methode liefert auf 3% genaue Ergebnisse bei Wismutgehalten von 0,001—0,012%. Andere üblicherweise in Blei vorkommende Verunreinigungen wie Arsen, Antimon, Selen, Zinn und Kupfer stören praktisch nicht. *Ausführung.* Man löst unter Erwärmung 10 g Blei in einer Mischung von 20 ml Wasser und 10 ml Salpetersäure (*D* 1,42), verdünnt auf 50 ml und fügt 8%ige Natronlauge hinzu, bis o-Kresolrot als Indicator von rosa in orange übergeht. Man verdünnt weiter auf 100 ml, erhitzt zum Sieden, versetzt nacheinander mit 2 ml 2%iger Kaliumpermanganatlösung und 5 ml 10%iger Mangannitratlösung, kocht noch 2 min und filtriert den entstandenen Mangandioxydniederschlag unter kurzem Nachwaschen mit heißem Wasser ab. Das Filtrat versetzt man in der Siedehitze wieder mit 2 ml Kaliumpermanganatlösung und vereinigt den dabei gebildeten Niederschlag mit dem ersten. Die Wismutmitfällung ist dadurch quantitativ. Man löst den Niederschlag mit insgesamt 15—20 ml einer heißen Mischung von Salpetersäure (*D* 1,42), 10 vol.%igem Wasserstoffperoxyd und Wasser (1:1:1) vom Filter (bei Anwesenheit von Se bleibt ein schwarzer Rückstand), dampft die Lösung zur Trockne, löst wieder mit 5 g Weinsäure und 20 ml verdünnter Salpetersäure (1 + 15), versetzt mit 20 ml einer Lösung von 10 g Thioharnstoff zu 100 ml in verdünnter Salpetersäure (1 + 15), rührt heftig, bis ein Niederschlag (Pb-Thioharnstoff) entsteht, hält 30 min bei 10—15° C und filtriert unter Nachwaschen und Auffüllen mit Thioharnstofflösung in einen 100 ml-Meßkolben. Diese letzte Lösung wird colorimetriert. Die ganze Bestimmung läßt sich in 2½ Std durchführen. F. Neumann.

[1] Analyst (London) 77, 318 (1952). Chloride Electr. Storage Co., Ltd., Clifton Junction, Near Manchester (England).